

Coating method for thermographic imaging element, coating solution for thermographic image forming layer, thermographic imaging element, and photothermographic imaging element

Patent number: DE69800251T
Publication date: 2001-01-18
Inventor: HIGASHIYAMA MASAOKI (JP); TSUZUKI HIROHIKO (JP)
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD (JP)
Classification:
- **international:** G03C1/74; G03C1/498; B41M5/32
- **european:**
Application number: DE19986000251T 19980522
Priority number(s): JP19970164993 19970606; JP19970297887 19971015

Also published as:

EP0883022 (A1)
JP11052509 (A)
EP0883022 (B1)

Abstract not available for DE69800251T

Abstract of correspondent: **EP0883022**

In a process for the preparation of a thermographic imaging element, a coating solution containing an organic silver salt and a binder is applied. The coating solution should have a viscosity at 25 DEG C of 500-500,000 mPa.s at a shear rate of 0.1 s⁻¹ and 0.1-100 mPa.s at a shear rate of 1,000 s⁻¹. A coating free of streaks and wind-swept variations can be formed at a high speed. Thermographic and photothermographic imaging elements having improved surface quality and a satisfactory imaging capability are obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

97 EP 0 883 022 B 1

10 DE 698 00 251 T 2

51 Int. Cl. 7:
G 03 C 1/74
G 03 C 1/498
B 41 M 5/32

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 698 00 251.2
96 Europäisches Aktenzeichen: 98 109 374.3
96 Europäischer Anmeldetag: 22. 5. 1998
97 Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 12. 1998
97 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 9. 8. 2000
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18. 1. 2001

30 Unionspriorität:

16499397 06. 06. 1997 JP
29788797 15. 10. 1997 JP

73 Patentinhaber:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara,
Kanagawa, JP

74 Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

84 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,
MC, NL, PT, SE

72 Erfinder:

Tsuzuki, Hirohiko, Minami-Ashigara-shi,
Kanagawa, JP; Higashiyama, Masaaki,
Minami-Ashigara-shi, Kanagawa, JP

54 Beschichtungsverfahren für ein thermographisches Bildaufzeichnungselement, Beschichtungslösung für eine thermographische Bildaufzeichnungsschicht, thermographisches Bildaufzeichnungselement und photothermographisches Bildaufzeichnungselement

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 698 00 251 T 2

DE 698 00 251 T 2

05.09.00

1

06. Sep. 2000

EP-Anmeldung Nr. 98 109 374.3

74 175 pg/kt

B E S C H R E I B U N G

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung eines thermographischen Bilderzeugungselements, eine Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht, ein thermographisches Bilderzeugungselement und ein photothermographisches Bilderzeugungselement.

Stand der Technik

Von den gegensätzlichen Standpunkten Umweltschutz und Raumsparung aus ist es auf dem Gebiet der medizinischen Bilderzeugung stark erwünscht, die Menge an verbrauchter Lösung zu reduzieren. Diesbezüglich wird eine Technologie benötigt, die sich auf thermographische lichtempfindliche Materialien zur Verwendung in der medizinischen Diagnose und in der allgemeinen Photographie bezieht, die mittels Laserbildsetzer und Laserbildsensoren belichtet werden können und die klare schwarze Bilder mit hoher Auflösung und Schärfe produzieren. Diese thermographischen lichtempfindlichen Materialien bieten dem Kunden ein einfaches thermographisches System, das einen Bedarf für chemische Agenzien vom Lösungstyp eliminiert und das für die Umwelt nicht schädlich ist.

Während ähnliche Forderungen manchmal auf dem Gebiet des allgemeinen Bilderzeugungsmaterials erhoben werden, verlangen medizinische Bilder eine hohe Definition, d.h. hohe Bildqualität, die durch hervorragende Schärfe und Körnigkeit

gekennzeichnet ist. Unter dem Gesichtspunkt einer einfachen Diagnose sind Bilder mit blauschwarzem Farbton vorteilhaft. Zur Zeit sind verschiedene Hartkopiersysteme, die Pigmente und Farbstoffe verwenden, z.B. Tintenstrahlprinter und elektrophotographische Drucker in großem Umfang als Bilderzeugungssystem auf dem Markt, keins von ihnen ist allerdings als Output-System für medizinische Bilder zufriedenstellend.

Thermische Bilderzeugungssysteme, die organische Silbersalze verwenden, sind in der Literatur beschrieben, z.B. in USP 2 910 377 und JP-B-4924/1968. Diese thermischen Bilderzeugungssysteme, die organische Silbersalze verwenden, können Bilder mit einer Qualität und einem Farbton, die für medizinische Bilder als zufriedenstellend angesehen werden, produzieren. Da allerdings im allgemeinen Beschichtungslösungen mit stark flüssigem Zustand verwendet werden, gibt das Problem, daß der Wind während des Trocknens leicht Oberflächenfehler oder eine Unebenheit durch Windschub verursacht. Wenn hochviskose Beschichtungslösungen verwendet werden, um die Unebenheit durch Windschub zu verhindern, geht die Leichtigkeit des Auftragens verloren und es treten Streifenfehler auf. Allgemeine Praxis zur Erreichung eines Kompromisses zwischen diesen Fehlern besteht in der Reduzierung der Windgeschwindigkeit von Trocknungsluft, was das Trocknungsvermögen und damit eine schnelle Beschichtung beeinträchtigen kann.

EP-A-773472 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der maximalen Beschichtungsgeschwindigkeit und eine Beschichtungsrezeptur, die eine Dispersion kolloidaler Teilchen in einem hydrophilen Kolloid umfaßt.

US-A-4 113 903 beschreibt ein Verfahren des Aufbringens einer mehrschichtigen Flüssigkeitsbeschichtung auf ein sich

05.09.00

3

bewegendes Gewebe, das Aufbringen einer Scherung verdünnenden Trägerschicht aus Phenolkunststoff-Flüssigkeit umfaßt.

Andererseits lösen herkömmliche photographische lichtempfindliche Materialien ein ähnliches Problem durch Verwendung von Gelatine als Bindemittel und durch Abschrecken des Überzugs nach dem Auftragen, um ein Gelatieren der Gelatine zu bewirken. Wenn Gelatine in der Bilderzeugungsschicht thermographische Bilderzeugungselemente verwendet wird, tritt bei gleicher Bearbeitung im erwärmten Zustand keine Materialdiffusion auf und die Bilderzeugung wird wesentlich verzögert.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines neuen und verbesserten Beschichtungsverfahrens, das zur Bildung eines beschichteten thermographischen Bilderzeugungselements mit verbesserter Oberflächenqualität bei hoher Beschichtungsgeschwindigkeit und ohne Beeinträchtigung des Bilderzeugungsvermögens fähig ist. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines thermographischen Bilderzeugungselements und eines photothermographischen Bilderzeugungselements.

Nach einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Beschichtungsverfahren zur Herstellung eines thermographischen oder photothermographischen Bilderzeugungselements bereitgestellt, das den Schritt Auftragen einer Flüssigkeit, die ein organisches Silbersalz und ein Bindemittel enthält, umfaßt. Die Flüssigkeit wird vorher auf eine Viskosität bei 25°C von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹

und von 0,1 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ eingestellt.

Das organische Silbersalz ist typischerweise ein Silbersalz einer organischen Carbonsäure. Vorzugsweise enthält die Flüssigkeit außerdem ein Reduktionsmittel für Silberionen und fakultativ ein lichtempfindliches Silberhalogenid.

Nach einem zweiten Aspekt der Erfindung wird eine Beschichtungslösung zur Bildung einer thermographischen Bilderzeugungsschicht bereitgestellt, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silberionen und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ und von 0,1 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat.

Nach einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein thermographisches (wärmeempfindliches) Bilderzeugungselement bereitgestellt, das durch Auftragen einer Beschichtungslösung, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silberionen und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ und von 0,1 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat, hergestellt wurde.

Nach einem vierten Aspekt der Erfindung wird ein photothermographisches (lichtempfindliches wärmeentwickelbares) Bilderzeugungselement bereitgestellt, das durch Auftragen einer Beschichtungslösung, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silberionen, ein lichtempfindliches Silberhalogenid und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹

und von 0,1 mPa·s bei 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat, hergestellt wurde.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die einzige Figur, Figur 1, ist eine Seitenansicht, teilweise im Querschnitt, einer Beschichtungsapparatur, die in Beispiel 1 verwendet wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die interessierende Beschichtungslösung enthält ein organisches Silbersalz.

ORGANISCHES SILBERSALZ

Das organische Silbersalz, das hier verwendet werden kann, ist gegenüber Licht relativ stabil, bildet aber ein Silberbild wenn es in Gegenwart eines belichteten Photokatalysators (wie es durch ein Latentbild aus lichtempfindlichem Silberhalogenid verkörpert wird) und eines Reduktionsmittels auf 80 °C oder höher erwärmt wird. Das organische Silbersalz kann eine beliebige gewünschte organische Verbindung sein, die eine Quelle, welche zum Reduzieren von Silberionen fähig ist, enthält. Bevorzugt sind Silbersalze organischer Säuren, bevorzugter Silbersalze von organischen Carbonsäuren, typischerweise Silbersalze von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, speziell mit 15 bis 28 Kohlenstoffatomen. Vorteilhaft sind auch Komplexe von organischen oder anorganischen Silbersalzen, mit Liganden, die eine Stabilitätskonstante im Bereich von 4,0 bis 10,0 haben. Eine Silber liefernde Substanz wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-% einer Bilderzeugungsschicht eingesetzt. Bevorzugte organische Silbersalze umfassen Silbersalze von

organischen Verbindungen, die eine Carboxyl-Gruppe haben. Beispiele umfassen Silbersalze von aliphatischen Carbonsäuren und Silbersalze von aromatischen Carbonsäuren ohne auf diese beschränkt zu sein. Bevorzugte Beispiele des Silbersalzes aliphatischer Carbonsäuren umfassen Silberbehenat, Silberarachidat, Silberstearat, Silberoleat, Silberlaurat, Silbercaproat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartrat, Silberlinolat, Silberbutyrat, Silbercamphorat und Gemische der genannten.

Silbersalze von Verbindungen, die eine Mercapto- oder Thion-Gruppe haben, und Derivate davon sind ebenfalls verwendbar. Bevorzugte Beispiele dieser Verbindungen umfassen ein Silbersalz von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, ein Silbersalz von 2-Mercaptobenzimidazol, ein Silbersalz von 2-Mercapto-5-aminothiadiazol, ein Silbersalz von 2-(Ethylglykolamido)benzothiazol, Silbersalze von Thioglykolsäuren, beispielsweise Silbersalze von S-Alkylthioglykolsäuren, worin die Alkyl-Gruppe 12 bis 22 Kohlenstoffatome hat, Silbersalze von Dithiocarbonsäuren, z.B. ein Silbersalz von Dithioessigsäure, Silbersalze von Thioamiden, ein Silbersalz von 5-Carboxyl-1-methyl-2-phenyl-4-thiopyridin, Silbersalze von Mercaptotriazinen, ein Silbersalz von 2-Mercaptobenzoxazol wie auch Silbersalze von 1,2,4-Mercaptothiazol-Derivaten, z.B. ein Silbersalz von 3-Amino-5-benzylthio-1,2,4-thiazol, wie es im USP 4 123 274 beschrieben ist, und Silbersalze von Thion-Verbindungen, z.B. ein Silbersalz von 3-(3-Carboxyethyl)-4-methyl-4-thiazolin-2-thion, wie es im USP 3 301 678 beschrieben ist. Verbindungen, die eine Imino-Gruppe enthalten, können ebenfalls eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele dieser Verbindungen umfassen Silbersalze von Benzotriazol und Derivate derselben, z.B. Silbersalze von Benzotriazolen wie Silbermethylbenzotriazol, Silbersalze von halogenierten Benzotriazolen, z.B. Silber-5-chlorbenzotriazol wie auch Silbersalze von 1,2,4-Triazol und

1-H-Tetrazol und Silbersalze von Imidazol und Imidazol-Derivaten, wie sie im USP 4 220 709 beschrieben werden. Ebenfalls verwendbar sind verschiedene Silberacetylid-Verbindungen, wie sie z.B. in den USP 4 761 361 und 4 775 613 beschrieben sind.

Das organische Silbersalz, das hier verwendet werden kann, kann eine beliebige Gestalt annehmen, obgleich Nadelkristalle mit einer Nebenachse und einer Hauptachse bevorzugt sind. In der Praxis der Erfindung sollten Körner vorzugsweise eine Nebenachse von 0,01 μm bis 0,20 μm , bevorzugter von 0,01 μm bis 0,15 μm und eine Hauptachse von 0,10 μm bis 5,0 μm , bevorzugter von 0,10 μm bis 4,0 μm haben. Die Korngrößenverteilung ist wünschenswerterweise monodispers. Die monodisperse Verteilung meint, daß die Standardabweichung aus der Länge der Neben- und Hauptachse dividiert durch die jeweilige Länge, ausgedrückt in Prozent, vorzugsweise bis 100 %, bevorzugter bis 80 %, am günstigsten bis 50 % ist. Sie kann durch die Messung der Gestalt von organischen Silbersalzkörnern gemessen werden, wobei ein Bild verwendet wird, das durch ein Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop erhalten wird. Ein anderes Verfahren zur Bestimmung einer monodispersen Verteilung besteht in der Bestimmung der Standardabweichung beim mittleren Durchmesser eines gewogenen Volumens. Die Standardabweichung dividiert durch den mittleren Durchmesser eines gewogenen Volumens, ausgedrückt in Prozent, was ein Variationskoeffizient ist, ist vorzugsweise bis zu 100 %, bevorzugter bis zu 80 %, am günstigsten bis zu 50 %. Er kann bestimmt werden, indem z.B. organische Silbersalzkörner, die in Flüssigkeit dispergiert sind, mit Laserlicht bestrahlt werden und die Autokorrelationsfunktion der Fluktuation von Streulicht bezüglich einer Zeitänderung bestimmt wird und daraus die Korngröße erhalten wird (mittlerer Durchmesser eines gewogenen Volumens).

Das hier verwendete organische Silbersalz ist vorzugsweise entsalzt. Das Entsalzungsverfahren ist nicht kritisch. Es kann ein beliebiges wohlbekanntes Verfahren angewendet werden, obgleich bekannte Filtrationsverfahren wie z.B. Zentrifugation, Saugfiltration, Ultrafiltration und Ausflockung/Waschen mit Wasser bevorzugt sind.

In der Praxis der Erfindung wird das organische Silbersalz als Dispersion fester Mikroteilchen hergestellt, wobei ein Dispersionsmittel verwendet wird, um feine Teilchen kleiner Größe und frei von Ausflocken bereitzustellen. Eine Dispersion aus feinen Mikroteilchen des organischen Silbersalzes kann durch mechanisches Dispergieren des Salzes in Gegenwart von Dispersionshilfsmitteln durch bekannte Zerkleinerungsmittel wie z.B. Kugelmühlen, Schwingkugelmühlen, Planetenkugelmühlen, Sandmühlen, Kolloidmühlen, Strahlmühlen, Walzenmühlen, Mikromischer, Nanomizer und Gaulin-Homogenisatoren hergestellt werden. Bevorzugt sind Mikromischer, Nanomizer und Gaulin-Homogenisatoren.

Das bei der Herstellung einer Dispersion aus festen Mikroteilchen des organischen Silbersalzes verwendete Dispersionsmittel kann aus synthetischen anionischen Polymeren wie z.B. Polyacrylsäure, Copolymere von Acrylsäure, Copolymere aus Maleinsäure, Copolymere von Maleinsäure-Monoester und Copolymere aus Acryloylmethylpropansulfonsäure; halbsynthetischen anionischen Polymeren wie z.B. Carboxymethylstärke und Carboxymethylcellulose; anionischen Polymeren wie Alginsäure und Pectinsäure; anionischen oberflächenaktiven Mitteln wie sie in JP-A-92716/1977 und WO 88/04794 beschrieben werden; den in der japanischen Patentanmeldung Nr. 350753/1995 beschriebenen Verbindungen; wohlbekannten anionischen, nicht-ionischen und kationischen

oberflächenaktiven Mitteln; und wohlbekannten Polymeren wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose wie auch natürlich vorkommenden hochmolekulargewichtigen Verbindungen, wie z.B. Gelatine ausgewählt werden.

Im allgemeinen wird das Dispersionsmittel vor der Dispersion mit dem organischen Silbersalz in Pulverform oder in Form eines feuchten Kuchens vermischt. Die resultierende Aufschlammung wird in eine Dispergiermaschine gebracht. Alternativ wird ein gemischtes Dispersionsmittel mit dem organischen Silbersalz einer Wärmebehandlung oder einer Lösungsmittelbehandlung unterworfen, wobei ein Dispersionsmittel tragendes Pulver oder eine Dispersionsmittel tragender feuchter Kuchen des organischen Silbersalzes gebildet wird. Es ist annehmbar, eine pH-Steuerung mit einem geeigneten, pH-einstellenden Mittel vor, während oder nach der Dispersion durchzuführen.

Besser als durch mechanische Dispersion können feine Teilchen durch grobes Dispergieren des organischen Silbersalzes in einem Lösungsmittel durch pH-Steuerung und danach Ändern des pH in Gegenwart von Dispersionshilfsmitteln gebildet werden. Es kann ein organisches Lösungsmittel als Lösungsmittel zur groben Dispersion verwendet werden, obgleich das organische Lösungsmittel üblicherweise am Ende der Bildung feiner Teilchen entfernt wird.

Die so hergestellte Dispersion kann gelagert werden, während sie kontinuierlich gerührt wird, um zu verhindern, daß sich feine Teilchen während der Lagerung absetzen. Alternativ wird die Dispersion nach Zusetzen eines hydrophilen Kolloids gelagert, um so einen hochviskosen Zustand herzustellen (z.B. in einem galertartigen Zustand unter Verwendung von

Gelatine). Um das Wachstum von Bakterien während der Lagerung zu verhindern, kann der Dispersion ein Antiseptikum zugesetzt werden.

Das organische Silbersalz wird in einer beliebigen gewünschten Menge verwendet, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/m² des Bilderzeugungselements, bevorzugter in einer Menge von 1 bis 3 g/m².

Die erfindungsgemäße Flüssigkeit, die das organische Silbersalz enthält, die auch als Beschichtungslösung zur Bildung einer thermographischen Bilderzeugungsschicht bezeichnet wird, ist ein thixotropes Fluid. Thixotropie ist eine strukturelle Eigenschaft, nach der ein Gel seine Viskosität verringert, wenn das Geschwindigkeitsgefälle ansteigt.

Bei der Messung der Viskosität einer Flüssigkeit kann ein beliebiges Meßgerät verwendet werden. Ein Fluid-Spektrometer RFS, das im Handel von Rheometrics Far East K.K. zu beziehen ist, ist bevorzugt. Die Viskositätsmessung wird bei 25°C durchgeführt.

Die organische Silbersalz enthaltende Flüssigkeit oder die Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹, vorzugsweise von 500 bis 300 000 mPa·s, bevorzugter von 1 000 bis 100 000 mPa·s und am günstigsten von 1 000 bis 30 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹. Die Flüssigkeit hat auch eine Viskosität von 0,1 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹, vorzugsweise von 0,2 bis 100 mPa·s und bevorzugter von 1 bis 80 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹. Es wird betont, daß

Beschichtungslösungen zur Verwendung bei der Herstellung herkömmlicher photographischer lichtempfindlicher Materialien und photothermographischer Materialien, die Benzotriazol-Silbersalze verwenden, eine Viskosität von etwa 20 bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und von etwa 5 bis 50 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $1\,000 \text{ s}^{-1}$ haben, und daß Beschichtungslösungen zur Verwendung bei der Herstellung von photothermographischen Materialien, die Silberbehenat verwenden, eine Viskosität von etwa 100 bis 300 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle sowohl von $0,1 \text{ s}^{-1}$ wie auch von $1\,000 \text{ s}^{-1}$ haben. Diese Lösungen des Standes der Technik sind nicht thixotrop.

Von einer Reihe von Systemen ist bekannt, daß sie Thioxotropie anwenden. Als Referenz wird z.B. Kobunshi Kankokai, Herausgeber, "Rheology" und Muroi und Morino "Polymer Latex" (veröffentlicht von Kobunshi Kankokai) angegeben. Um einer Flüssigkeit Thixotropie zu verleihen, sollte die Flüssigkeit eine Vielzahl feiner fester Teilchen enthalten. Thixotropie kann durch Gehalt an verdickenden linearen Polymeren verstärkt werden, wobei feine Feststoffteilchen, die Anisotropie und ein hohes Seitenverhältnis aufweisen, verwendet werden oder wobei alkalische Verdickungsmittel oder oberflächenaktive Mittel verwendet werden.

Ein geeignetes Mittel zur Bereitstellung von Thixotropie besteht in der Praxis der vorliegenden Erfindung darin, feine Feststoffteilchen mit einer Größe von $0,001 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$, speziell $0,01 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ der organischen Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit oder Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht in einer Konzentration von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% zuzusetzen. Es ist bevorzugt, daß feine Feststoffteilchen mindestens eines Typs eher

tafelförmig oder nadelförmig als kugelförmig sind. Bevorzugter sind solche nicht-kugelförmigen feinen Feststoffteilchen in einer Konzentration von 0,1 bis 50 Gew.-%, speziell von 0,5 bis 20 Gew.-% der Beschichtungslösung enthalten. Die feinen Feststoffteilchen können aus dem organischen Silbersalz, dem Reduktionsmittel, Bindemittel oder dem Antischleiermittel bestehen.

REDUKTIONSMITTEL

Die organische Silbersalz enthaltende Flüssigkeit oder Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung enthält ein Reduktionsmittel für das organische Silbersalz. Das Reduktionsmittel für das organische Silbersalz kann eine beliebige der Substanzen, vorzugsweise organischen Substanzen sein, die Silberion zu metallischem Silber reduzieren. Es sind herkömmliche photographische Entwickler, z.B. Phenidone®, Hydrochinon und Catechol verwendbar, obgleich gehinderte Phenole bevorzugte Reduktionsmittel sind. Das Reduktionsmittel sollte vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Mol-%, bevorzugter von 10 bis 40 Mol-% pro Mol Silber auf der die Bilderzeugungsschicht tragenden Seite sein. Das Reduktionsmittel kann in Form einer Vorstufe vorliegen, wobei es so modifiziert ist, daß es eine wirksame Funktion nur zur Zeit der Entwicklung ausübt.

Für photothermographische Materialien, die organische Silbersalze verwenden, ist eine ganze Reihe von Reduktionsmitteln offenbart, z.B. in JP-A-6074/1971, 1238/1972, 33621/1972, 46427/1974, 115540/1974, 14334/1975, 36110/1975, 147711/1975, 32632/1976, 1023721/1976, 32324/1976, 51933/1976, 84727/1977, 108654/1980, 146133/1981, 82828/1982, 82829/1982, 3793/1994, USP 3 667 958, 3 679 426, 3 751 252, 3 751 255, 3 761 270, 3 782 949, 3 839 048,

3 928 686, 5 464 738, im deutschen Patent Nr. 2321328 und im EP 692732. Beispiele für Reduktionsmittel umfassen Amidoxime wie z.B. Phenylamidoxim, 2-Thienylamidoxim und p-Phenoxyphenylamidoxim; Azine z.B. 4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehydazin; Kombinationen aliphatischer Carbonsäurearylhydrazide mit Ascorbinsäure, z.B. eine Kombination aus 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionyl- β -phenylhydrazin mit Ascorbinsäure; Kombinationen von Polyhydroxybenzolen mit Hydroxylamin, Reducton und/oder Hydrazin, z.B. Kombinationen von Hydrochinon mit Bis(ethoxyethyl)hydroxylamin, Piperidinoxosereducton oder Formyl-4-methylphenylhydrazin; Hydroxamsäuren wie z.B. Phenylhydroxamsäure, p-Hydroxyphenylhydroxamsäure und β -Anilinhydroxamsäure; Kombinationen von Azinen mit Sulfonamidphenolen wie z.B. eine Kombination von Phenothiazin mit 2,6-Dichlor-4-benzolsulfonamidphenol; α -Cyanophenylelessigsäure-Derivate wie z.B. Ethyl- α -cyano-2-methylphenylacetat und Ethyl- α -cyanophenylacetat; Bis- β -naphthole wie z.B. 2,2-Dihydroxy-1,1-binaphthyl, 6,6-Dibrom-2,2-dihydroxy-1,1-binaphthyl und Bis(2-hydroxy-1-naphthyl)methan; Kombinationen von Bis- β -naphtholen mit 1,3-Dihydroxybenzol-Derivaten wie z.B. 2,4-Dihydroxybenzophenon und 2,4-Dihydroxyacetophenon; 5-Pyrazolone wie z.B. 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon; Reductone wie z.B. Dimethylaminohexosereducton, Anhydrodihydroaminohexosereducton und Anhydrodihydropiperidonhexosereducton; Sulfonamidphenol-Reduktionsmittel wie z.B. 2,6-Dichlor-4-benzolsulfonamidphenol und p-Benzolsulfonamidphenol; 2-Phenylindan-1,3-dion; Chromane wie z.B. 2,2-Dimethyl-7-t-butyl-6-hydroxychroman; 1,4-Dihydropyridine wie z.B. 2,6-Dimethoxy-3,5-dicarboethoxy-1,4-dihydropyridin; Bisphenole wie z.B. Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 4,4-Ethyliden-bis(2-t-butyl-6-methylphenol), 1,1-Bis(2-

hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan und 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan; Ascorbinsäure-Derivate wie z.B. 1-Ascorbylpalmitat und Ascorbylstearat; Aldehyde und Ketone wie z.B. Benzil und Diacetyl; 3-Pyrazolidone und bestimmte Indan-1,3-dione; und Chromanole (Tocopherole). Bevorzugte Reduktionsmittel sind Bisphenole und Chromanole.

Das Reduktionsmittel kann in einer beliebigen Form z.B. als Lösung, Pulver oder Feststoffteilchendispersion zugesetzt werden. Die Feststoffteilchendispersion des Reduktionsmittels kann durch wohlbekannte Zerkleinerungsmittel wie z.B. Kugelmøhlen, Schwingmøhlen, Sandmøhlen, Kolloidmøhlen, Strahlmøhlen und Walzenmøhlen hergestellt werden. Dispersionshilfsmittel können zur Förderung der Dispersion eingesetzt werden.

POLYMERLATEX

Durch Auftragen der organisches Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit oder Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Bilderzeugungsschicht ausgebildet, die vorzugsweise einen Polymerlatex in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Bindemittel, enthalten sollte. Im folgenden wird diese Bilderzeugungsschicht oft als "erfinderische Bilderzeugungsschicht" bezeichnet; der als Bindemittel verwendete Polymerlatex wird oft als "erfinderischer Polymerlatex" bezeichnet. Der "Polymerlatex" ist eine Dispersion eines aus Mikroteilchen bestehenden, wasserunlöslichen hydrophoben Polymers in einem wasserlöslichen Dispersionsmedium. Was den dispergierten Zustand angeht, so sind ein Polymer, das in einem Dispersionsmedium emulgiert ist, ein Emulsionspolymerisiertes Polymer, eine Mizell-Dispersion und ein

Polymer, das in einem Teil seines Moleküls eine hydrophile Struktur hat, so daß die Molekülkette selbst an einer Molekülbasis dispergiert ist, eingeschlossen. Bezüglich des Polymerlatex wird auf Okuda und Inagaki, Herausgeber, "Synthetic Resin Emulsion", Kobunshi Kankokai, 1978; Sugimura, Kataoka, Suzuki und Kasahara, Herausgeber, "Application of Synthetic Latex", Kobunshi Kankokai, 1993; und Muroi, "Chemistry of Synthetic Latex", Kobunshi Kankokai, 1970 verwiesen. Dispergierte Teilchen sollten vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 50 000 nm, bevorzugter von 5 bis 1 000 nm haben. Bei der Teilchengrößenverteilung von dispergierten Teilchen ist keine besondere Grenze auferlegt; die Dispersion kann entweder eine weite Teilchengrößenverteilung oder eine monodisperse Teilchengrößenverteilung haben.

Der hier verwendete Polymerlatex kann entweder ein Latex mit herkömmlicher einheitlicher Struktur oder eine Latex des sogenannten Kern/Mantel-Typs sein. Im letzteren Fall werden manchmal bessere Resultate erzielt, wenn der Kern und der Mantel unterschiedliche Glasübergangstemperaturen haben.

Der Polymerlatex sollte vorzugsweise ein Minimum der Filmbildungstemperatur (MFT) von -30°C bis 90°C, bevorzugter von 0°C bis 70°C haben. Zur Steuerung des Minimums der Filmbildungstemperatur kann ein Filmbildungshilfsmittel zugesetzt werden. Das Filmbildungshilfsmittel wird auch den Weichmachern zugeordnet und umfaßt organische Verbindungen (typischerweise organische Lösungsmittel) zur Senkung des Minimums der Filmbildungstemperatur eines Polymerlatex. Es wird bei Muroi, "Chemistry of Synthetic Latex", Kobunshi Konkokai, 1970 beschrieben.

Polymere, die in dem erfindungsgemäßen Polymerlatex verwendet werden, umfassen Acrylharze, Vinylacetatharze,

Polyesterharze, Polyurethanharze, Kautschukharze, Vinylchloridharze, Vinylidenchloridharze, Polyolefinharze und Copolymere davon. Das Polymer kann linear, verzweigt oder vernetzt sein. Das Polymer kann entweder ein Homopolymer oder ein Copolymer, das zwei oder mehrere Monomere miteinander polymerisiert enthält, sein. Das Copolymer kann entweder ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer sein. Das Polymer hat vorzugsweise ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n von 5 000 bis 100 000, bevorzugter von 10 000 bis 100 000. Polymere mit einem zu niedrigen Molekulargewicht würden im allgemeinen eine geringe Filmfestigkeit nach der Beschichtung liefern, während Polymere mit zu hohem Molekulargewicht nur schwer Filme bilden.

Das Polymer des Polymerlatex, der hier verwendet wird, sollte vorzugsweise bei 25°C und 60 % relativer Feuchtigkeit einen Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehalt von bis zu 2 Gew.-%, bevorzugter von bis zu 1 Gew.-% haben. Bezüglich der Definition und Messung des Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehaltes wird z.B. auf "Polymer Engineering Series Nr. 14, Polymer Material Test Methods", herausgegeben von Japanese Polymer Society, Chijin Shokan Publishin K.K. verwiesen.

Erläuternde Beispiele für den Polymerlatex, der in der Bilderzeugungsschicht des photothermographischen Materials der Erfindung als Bindemittel verwendet werden kann, umfassen Latizes aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymeren, Latizes aus Methylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat/Styrol/Acrylsäure-Copolymeren, Latizes aus Styrol/Butadien/Acrylsäure-Copolymeren, Latizes aus Styrol/Butadien/Divinylbenzol/Methacrylsäure-Copolymeren, Latizes aus Methylmethacrylat/Vinylchlorid/Acrylsäure-Copolymeren und Latizes aus

Vinylidenchlorid/Ethylacrylat/Acrylnitril/Methacrylsäure-Copolymeren.

Dies Polymere oder Polymerlatizes sind im Handel erhältlich. Beispielhafte Acrylharze sind Sebia A-4635, 46583 und 4601 (Daicell Chemical Industry K.K.) und Nipol LX811, 814, 820, 821 und 857 (Nippon Zeon K.K.). Beispielhafte Polyesterharze sind FINETEX ES650, 611, 675 und 850 (Dai-Nihon Ink Chemical K.K.) und WD-size und WMS (Eastman Chemical Products, Inc.). Beispiele für Polyurethanharze sind HYDRAN AP10, 20, 30 und 40 (Dai-Nihon Ink Chemical K.K.). Beispielhafte Kautschukharze sind LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H und 7132C (Dai-Nihon Ink Chemical K.K.) und Nipol LX416, 410, 438C und 2507 (Nippon Zeon K.K.). Beispielhafte Vinylchloridharze sind G351 und G576 (Nippon Zeon K.K.). Beispielhafte Vinylidenchloridharze sind L502 und L513 (Asahi Chemicals K.K.). Beispielhafte Olefinharze sind Chemipearl S120 und SA100 (Mitsui Petro-Chemical K.K.). Diese Polymere können einzeln oder im Gemisch aus zwei oder mehreren eingesetzt werden.

In der organisches Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit oder Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht gemäß der Erfindung wird der oben beschriebene Polymerlatex in einer Menge von mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 70 Gew.-% des gesamten Bindemittels verwendet. In der organisches Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit oder der Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht kann ein hydrophiles Polymer in einer Menge von weniger als 50 Gew.-% des gesamten Bindemittels zugesetzt werden. Solche hydrophilen Polymere sind Gelatine, Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose. Die zugesetzte Menge des hydrophilen Polymers ist vorzugsweise

weniger als 30 Gew.-% des gesamten Bindemittels in der Bilderzeugungsschicht.

Die organische Silberlösung enthaltende Flüssigkeit oder Beschichtungslösung für eine thermographische Bilderzeugungsschicht gemäß der Erfindung ist vorzugsweise wässrig. Mit dem Ausdruck "wässrig" ist gemeint, daß Wasser mindestens 30 Gew.-% des Lösungsmittels oder Dispergiermediums der Beschichtungslösung ausmacht. Die andere Komponente als Wasser in der Beschichtungslösung kann ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel sein, z.B. Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Methylcellosolv, Ethylcellosolv, Dimethylformamid und Ethylacetat. Beispielhafte Lösungsmittelzusammensetzungen umfassen ein 90/10- oder 70/30-Gemisch aus Wasser/Methanol; ein 90/10-Gemisch aus Wasser/Ethanol; ein 90/10-Gemisch aus Wasser/Isopropanol; ein 95/5-Gemisch aus Wasser/Dimethylformamid, ein 80/15/5- oder 90/5/5-Gemisch aus Wasser/Methanol/Dimethylformamid, jeweils als Gewichtsverhältnis angegeben.

In der Bilderzeugungsschicht gemäß der Erfindung ist die Gesamtmenge an Bindemittel vorzugsweise 0,2 bis 30 g/m², bevorzugter 1 bis 15 g/m² pro Schicht. Der Bilderzeugungsschicht können Vernetzungsmittel zum Vernetzen, oberflächenaktive Mittel zur Erleichterung des Auftrags und andere Zusatzstoffe zugesetzt sein.

SILBERHALOGENID

Ein Verfahren zur Bildung des lichtempfindlichen Silberhalogenids ist auf dem Fachgebiet wohlbekannt. Es kann ein beliebiges der Verfahren, die z.B. im Research Disclosure Nr. 17029 (Juni 1978) und in USP 3 700 458 offenbart sind, verwendet werden. Erläuternde Verfahren, die hier eingesetzt

werden können, sind ein Verfahren der Herstellung eines organischen Silbersalzes und Zusetzen einer Halogen-haltigen Verbindung zu dem organischen Silbersalz, um einen Teil des Silbers des organischen Silbersalzes in lichtempfindliches Silberhalogenid umzuwandeln; und ein Verfahren des Zusetzens einer Silber liefernden Verbindung und einer Halogen liefernden Verbindung zu einer Lösung von Gelatine oder einem anderem Polymer unter Bildung von lichtempfindlichen Silberhalogenidkörnern und Vermischen der Körner mit einem organischen Silbersalz. Das zuletztgenannte Verfahren wird in der Praxis der Erfindung bevorzugt. Um eine weiße Trübung nach der Bilderzeugung möglichst gering zu halten, sollte das lichtempfindliche Silberhalogenid vorzugsweise eine geringere mittlere Korngröße haben. Die Korngröße ist typischerweise vorzugsweise bis $0,20\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugter $0,01\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,15\text{ }\mu\text{m}$, am günstigsten $0,02\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,12\text{ }\mu\text{m}$. Der Ausdruck Korngröße bezeichnet die Länge eines Randes eines Silberhalogenidkorns, wenn die Silberhalogenidkörner regelmäßige Körner mit kubischer oder oktaedrischer Gestalt sind. Wenn die Silberhalogenidkörner tafelförmig sind, ist die Korngröße der Durchmesser eines äquivalenten Kreises mit derselben Fläche wie die projizierte Fläche einer Hauptoberfläche eines tafelförmigen Korns. Wenn die Silberhalogenidkörner nicht regelmäßig sind, z.B. im Fall von kugelförmigen oder stabförmigen Körnern, ist die Korngröße der Durchmesser einer äquivalenten Kugel mit demselben Volumen wie ein Korn.

Die Gestalt von Silberhalogenidkörnern kann kubisch, oktaedrisch, tafelförmig, kugelförmig, stabartig und kartoffelartig sein, wobei in der Praxis der Erfindung kubische und tafelförmige Körner bevorzugt sind. Wenn tafelförmige Silberhalogenidkörner verwendet werden, sollten sie vorzugsweise ein durchschnittliches Größenverhältnis von 100:1 bis 2:1, bevorzugt 50:1 bis 3:1 haben. Silberhalogenidkörner mit abgerundeten Ecken werden ebenfalls

bevorzugt verwendet. Es gibt keine besondere Beschränkung bei den Indizes der Ebenen (Miller-Indizes) einer äußeren Oberfläche lichtempfindlicher Silberhalogenidkörner. Vorzugsweises haben Silberhalogenidkörner einen hohen Anteil an geschwungener {100}-Ebene, die eine hohe spektrale Sensibilisierungseffizienz bei Adsorption eines spektral-sensibilisierenden Farbstoffs kennzeichnet. Der Anteil an {100}-Ebene ist vorzugsweise mindestens 50 %, bevorzugter mindestens 65 %, am günstigsten mindestens 80 %. Es wird betont, daß der Anteil der Miller-Index-{100}-Ebene nach dem Verfahren bestimmt werden kann, das in T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) beschrieben wird, wobei die Adsorptionsabhängigkeit der {111}-Ebene und {100}-Ebene von der Adsorption eines Sensibilisierungsfarbstoffs ausgenutzt wird.

Die Halogen-Zusammensetzung des lichtempfindlichen Silberhalogenids ist nicht kritisch und kann Silberchlorid, Silberchlorobromid, Silberbromid, Silberjodobromid, Silberjodochlorobromid oder Silberjodid sein. Silberbromid oder Silberjodobromid sind in der Praxis der Erfindung bevorzugt. Am günstigsten ist Silberjodobromid, das vorzugsweise einen Silberjodid-Gehalt von 0,1 bis 40 Mol-%, insbesondere von 0,1 bis 20 Mol-% hat. Die Halogen-Zusammensetzung in den Körnern kann eine gleichmäßige Verteilung oder nicht-gleichmäßige Verteilung haben, wobei die Halogen-Konzentration sich in abgestufter oder kontinuierlicher Weise ändert. Bevorzugt sind Silberjodobromid-Körner mit einem höheren Silberjodid-Gehalt im Inneren. Silberhalogenid-Körner mit Kern/Mantel-Struktur sind ebenfalls verwendbar. Solche Kern/Mantel-Körner haben vorzugsweise eine Mehrschichtstruktur mit 2 bis 5 Schichten, bevorzugter 2 bis 4 Schichten.

Vorzugsweise enthalten die lichtempfindlichen Silberhalogenidkörner, die hier verwendet werden, mindestens einen Komplex aus einem Metall, das aus der Gruppe bestehend aus Rhodium, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Cobalt, Quecksilber und Eisen ausgewählt ist. Die Metallkomplexe können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren Komplexen eines gemeinsamen Metalls oder verschiedener Metalle verwendet werden. Der Metallkomplex ist vorzugsweise in einer Menge von 1×10^{-9} bis 1×10^{-2} mol, bevorzugter von 1×10^{-8} bis 1×10^{-3} mol pro mol Silber enthalten. Beispielhafte Metallkomplexstrukturen sind die, die in JP-A-225449/1995 beschrieben sind. Die Cobalt- und Eisen-Verbindungen sind vorzugsweise Hexacyano-Metallkomplexe, obgleich erläuternde, nicht-limitierende Beispiele Ferricyanat-, Ferrocyanat- und Hexacyanocobaltat-Ionen umfassen. Die Verteilung des Metallkomplexes in den Silberhalogenidkörnern ist nicht kritisch. D.h., der Metallkomplex kann in Silberhalogenidkörnern unter Bildung einer einheitlichen Phase oder bei hoher Konzentration entweder im Kern oder im Mantel enthalten sein.

Lichtempfindliche Silberhalogenidkörner können durch ein beliebiges der bekannten Verfahren des Waschens mit Wasser entsalzt werden, z.B. durch Noodle- und Ausflockungsverfahren, obgleich Silberhalogenidkörner gemäß der Erfindung entsalzt werden können oder nicht.

Die lichtempfindlichen Silberhalogenidkörner, die hier verwendet werden, sollten vorzugsweise chemisch sensibilisiert sein. Bevorzugte chemische Sensibilisierungsverfahren sind das Schwefel-, Selen- und Tellur-Sensibilisierungsverfahren, die auf dem Fachgebiet bekannt sind. Ebenfalls anwendbar sind ein Edelmetall-Sensibilisierungsverfahren, das Verbindungen aus Gold, Platin, Palladium und Iridium verwendet, und ein Reduktions-

Sensibilisierungsverfahren. In dem Schwefel-, Selen- und Tellur-Sensibilisierungsverfahren kann eine beliebige der Verbindungen, die zu diesem Zweck bekannt sind, verwendet werden. Beispielsweise sind die Verbindungen, die in JP-A- 128768/1995 beschrieben sind, verwendbar. Beispiele für Tellur-Sensibilisierungsmittel umfassen Diacyltelluride, Bis(oxycarbonyl)telluride, Bis(carbamoyl)telluride, Bis(oxycarbonyl)ditelluride, Bis(carbamoyl)ditelluride, Verbindungen mit einer P=Te-Bindung, Tellurcarbonsäuresalze, Te-Organyltellurocarbonsäureester, Di(poly)telluride, Telluride, Tellurole, Telluroacetale, Tellurosulfonate, Verbindungen mit einer P-Te-Bindung, Te-haltige Heterocyclen, Tellurocarbonyl-Verbindungen, anorganische Tellur-Verbindungen und kolloidales Tellur. Die bevorzugten Verbindungen, die im Edelmetall-Sensibilisierungsverfahren eingesetzt werden, umfassen Tetrachlorogold(III)-säure, Kaliumchloraurat, Kaliumaurothiocyanat, Goldsulfid und Goldselenid wie auch die Verbindungen, die im USP 2 448 060 und im BP 618 061 beschrieben sind. Erläuternde Beispiele für die Verbindung, die im Reduktions-Sensibilisierungsverfahren verwendet wird, umfassen Ascorbinsäure, Thioharnstoffdioxid, Zinn(II)-chlorid, Aminoiminomethan-Sulfinsäure, Hydrazin-Derivate, Bor-Verbindungen, Silan-Verbindungen und Polyamin-Verbindungen. Eine Reduktions-Sensibilisierung kann auch erreicht werden, indem die Emulsion, während sie bei pH 7 oder höher oder bei einem pAg von 8,3 oder niedriger gehalten wird, reifen gelassen wird. Eine Reduktions-Sensibilisierung kann auch erreicht werden, indem während der Kornbildung eine einzige Zusatzportion an Silberionen eingeführt wird.

Nach der vorliegenden Erfindung wird das lichtempfindliche Silberhalogenid vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 mol, bevorzugter von 0,02 bis 0,3 mol, am günstigsten in einer Menge von 0,03 bis 0,25 mol pro mol des organischen Silbersalzes eingesetzt. Bezüglich des Verfahrens und der

Bedingungen eines Vermischens des getrennt hergestellten lichtempfindlichen Silberhalogenids und des organischen Silbersalzes kann ein Verfahren eines Beimischens des getrennt hergestellten lichtempfindlichen Silberhalogenids und des organischen Silbersalzes in einem Hochgeschwindigkeitsrührer, in einer Kugelmühle, Sandmühle, Kolloidmühle, Schwingmühle oder in einem Homogenisator oder ein Verfahren des Herstellens eines organischen Silbersalzes durch Zugabe des bereits hergestellten lichtempfindlichen Silberhalogenids zu einer beliebigen Zeit während der Herstellung eines organischen Silbersalzes verwendet werden. Es kann ein beliebiges Mischverfahren angewendet werden, soweit die Vorzüge der Erfindung vollständig zu erreichen sind.

Eines der bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Silberhalogenids gemäß der Erfindung ist ein sogenanntes Halogenidierungsverfahren einer partiellen Halogenierung des Silbers eines organischen Silbersalzes mit einem organischen oder anorganischen Halogenid. Es kann ein beliebiges organisches Halogenid verwendet werden, das mit organischen Silbersalzen unter Bildung von Silberhalogeniden reagieren kann. Beispiele für organische Halogenide sind N-Halogenimide (z.B. N-Bromsuccinimid), halogenierte quaternäre Stickstoff-Verbindungen (z.B. Tetrabutylammoniumbromid) und Aggregate eines halogenierten quaternären Stickstoffsalzes und eines molekularen Halogens (z.B. Pyridiniumbromidperbromid). Es kann irgendein anorganisches Halogenid, das mit organischen Silbersalzen unter Bildung von Silberhalogeniden reagieren kann, verwendet werden. Beispielhafte anorganische Halogenide sind Alkalimetall- und Ammoniumhalogenide (z.B. Natriumchlorid, Lithiumbromid, Kaliumjodid und Ammoniumbromid), Erdalkalimetallhalogenide (z.B. Calciumbromid und Magnesiumchlorid), Übergangsmetallhalogenide (z.B. Eisen(III)-chlorid und

Kupfer(II)-bromid), Metallkomplexe mit einem Halogen-Liganden (z.B. Natriumiridatbromid und Ammoniumrhodatchlorid) und molekulare Halogene (z.B. Brom, Chlor und Jod). Ein Gemisch aus organischen und anorganischen Halogeniden kann ebenfalls verwendet werden.

Die Menge des Halogenids, die zum Zwecke der Halogenidierung zugesetzt wird, ist vorzugsweise 1 mmol bis 500 mmol, insbesondere 10 mmol bis 250 mmol Halogenatom pro Mol des organischen Silbersalzes.

SENSIBILISIERUNGSFARBSTOFF

In der Praxis der Erfindung kann ein Sensibilisierungsfarbstoff verwendet werden. Es kann ein beliebiger Sensibilisierungsfarbstoff verwendet werden, der Silberhalogenidkörner in einem gewünschten Wellenlängenbereich spektral-sensibilisieren kann, wenn er an den Silberhalogenidkörnern adsorbiert wird. Die hier verwendeten Sensibilisierungsfarbstoffe umfassen Cyanin-Farbstoffe, Merocyanin-Farbstoffe, komplexe Cyanin-Farbstoffe, komplexe Merocyanin-Farbstoffe, holopolare Cyanin-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe, Hemicyanin-Farbstoffe, Oxonol-Farbstoffe und Hemioxonol-Farbstoffe. Hier verwendbare Sensibilisierungsfarbstoffe sind in Research Disclosure, Artikel 17643 IV-A (Dezember 1978, Seite 23), ibid., Artikel 1831 X (August 1979, Seite 437) und den dort zitierten Referenzen beschrieben. Es ist vorteilhaft, einen Sensibilisierungsfarbstoff mit geeigneter Spektralsensibilität für die Spektraleigenschaften einer besonderen Lichtquelle verschiedener Laserbildsensoren, Scanner, Bildsetzer und Druckplatten-bildender Kameras auszuwählen.

Beispielhafte Farbstoffe zur Spektral-Sensibilisierung für rotes Licht umfassen die Verbindungen I-1 bis I-38, die in der JP-A-18726/1979 beschrieben sind, die Verbindungen I-1 bis I-35, die in der JP-A-75322/1994 beschrieben sind, die Verbindungen I-1 bis I-34, die in der JP-A-287338/1995 beschrieben sind, die Farbstoffe 1 bis 20, die in der JP-B-39818/1980 beschrieben sind, die Verbindungen I-1 bis I-37, die in der JP-A-284343/1987 beschrieben sind, und die Verbindungen I-1 bis I-34, die in der JP-A-287338/1995 beschrieben sind, für rote Lichtquellen wie z.B. He-Ne-Laser, roter Halbleiter-Laser und LED.

Für Halbleiter-Laserlichtquellen im Wellenlängenbereich von 750 bis 1 400 nm kann eine Spektralsensibilisierung vorteilhafterweise mit verschiedenen bekannten Farbstoffen einschließlich Cyanin-, Merocyanin-, Styryl-, Hemicyanin-, Oxonol-, Hemioxonol- und Xanthen-Farbstoffen durchgeführt werden. Verwendbare Cyanin-Farbstoffe sind Cyanin-Farbstoffe mit einem basischen Kern, z.B. einem Thiazolin-, Oxazolin-, Pyrrolin-, Pyridin-, Oxazol-, Thiazol-, Selenazol- und Imidazol-Kern. Bevorzugte Beispiele für den verwendbaren Merocyanin-Farbstoff enthalten zusätzlich zu dem oben genannten basischen Kern einen sauren Kern, z.B. einen Thiohydantoin-, Rhodanin-, Oxazolidindion-, Thizolindion-, Barbitursäure-, Thiazolinon-, Maloninitril- und Pyrazolon-Kern. Unter den oben angeführten Cyanin- und Merocyanin-Farbstoffen sind die mit einer Imino- oder Carboxyl-Gruppe besonders wirksam. Eine geeignete Wahl kann unter bekannten Farbstoffen durchgeführt werden, wie sie z.B. in den USP 3 761 279, 3 719 495 und 3 877 943, BP 1 466 201, 1 469 117 und 1 422 057, JP-B 10391/1991 und 52387/1994, JP-A 341432/1993, 194781/1994 und 301141/1994 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Farbstoffstrukturen sind Cyanin-Farbstoffe, die eine Thioether-Bindung enthaltende

Substituenten-Gruppe haben, für welche die Cyanin-Farbstoffe Beispiele sind, die in den JP-A 58239/1987, 138638/1991, 138642/1991, 255840/1992, 72659/1993, 72661/1993, 222491/1994, 230506/1990, 258757/1994, 317868/1994 und 324425/1994, in der Veröffentlichung der internationalen Patentanmeldung Nr. 500926/1995 und im USP 5 541 054 beschrieben sind; Farbstoffe mit einer Carboxyl-Gruppe, für die die Farbstoffe Beispiele sind, welche in den JP-A 163440/1991, 301141/1994 und USP 5 441 899 beschrieben sind; sowie Merocyanin-Farbstoffe, mehrkernige Merocyanin-Farbstoffe und mehrkernige Cyanin-Farbstoffe, für die Farbstoffe Beispiele sind, welche in JP-A 6329/1972, 105524/1974, 127719/1976, 80829/1977, 61517/1979, 214846/1984, 6750/1985, 159841/1988, 35109/1994, 59381/1994, 146537/1995, der Veröffentlichung der internationalen Patentanmeldung Nr. 50111/1993, im BP 1 467 638 und im USP 5 281 515 beschrieben sind.

In der Praxis der Erfindung sind auch Farbstoffe verwendbar, die zur Bildung des J-Bandes fähig sind, wie es im USP 5 510 236, 3 871 887 (Beispiel 5), in der JP-A 96131/1990 und 48753/1984 offenbart ist.

Diese Sensibilisierungsfarbstoffe können einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren eingesetzt werden. Zum Zweck einer Supersensibilisierung wird oft eine Kombination von Sensibilisierungsfarbstoffen verwendet. Zusätzlich zu dem Sensibilisierungsfarbstoff kann die Emulsion einen Farbstoff, der selbst keine Spektralsensibilisierungsfunktion hat, oder eine Verbindung, die im wesentlichen kein sichtbares Licht absorbiert, aber zur Supersensibilisierung fähig ist, enthalten. Verwendbare Sensibilisierungsfarbstoffe, Kombinationen von Farbstoffen, die Supersensibilisierung zeigen, und Verbindungen, die Supersensibilisierung zeigen, sind im Research Disclosure, Band 176, 17643 (Dezember 1978),

Seite 23, IV J und JP-B 25500/1974 und 4933/1968, JP-A 19032/1984 und 192242/1984 beschrieben.

Der Sensibilisierungsfarbstoff kann einer Silberhalogenidemulsion durch direktes Dispergieren des Farbstoffs in der Emulsion oder durch Auflösen des Farbstoffs in einem Lösungsmittel und Zusetzen der Lösung zu der Emulsion gegeben werden. Das hier verwendete Lösungsmittel umfaßt Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Methylcellosolv, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, 2,2,2-Trifluorethanol, 3-Methoxy-1-propanol, 3-Methoxy-1-butanol, 1-Methoxy-2-propanol, N,N-Dimethylformamid und Gemische der genannten.

Ebenfalls anwendbar sind ein Verfahren des AuflöSENS eines Farbstoffs in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel, Dispergieren der Lösung in Wasser oder hydrophilem Kolloid und Versetzen einer Emulsion mit der Dispersion, wie es im USP 3 469 987 beschrieben ist; ein Verfahren des AuflöSENS eines Farbstoffs in einer Säure und Versetzen einer Emulsion mit der Lösung oder Bilden einer wäßrigen Lösung eines Farbstoffs mit Hilfe einer Säure oder einer Base und Zusetzen dieses zu einer Emulsion, wie es in den JP-B-23389/1969, 27555/1969 und 22091/1982 offenbart ist; ein Verfahren einer Bildung einer wäßrigen Lösung oder kolloidalen Dispersion eines Farbstoffs mit Hilfe eines oberflächenaktiven Mittels und Zusetzen dieses zu einer Emulsion, wie dies in den USP 3 822 135 und 4 006 025 offenbart ist; ein Verfahren eines direkten Dispergierens eines Farbstoffs in einem hydrophilen Kolloid und Versetzen einer Emulsion mit der Dispersion, wie dies in den JP-A 102733/1978 und 105141/1983 offenbart ist; und ein Verfahren eines AuflöSENS eines Farbstoffs unter Verwendung einer Verbindung, die zu einer Rot-Verschiebung fähig ist und Versetzen einer Emulsion mit der Lösung, wie es

in der JP-A 74624/1976 offenbart ist. Es ist auch akzeptabel, Ultraschallwellen zur Bildung einer Lösung anzuwenden.

Der Zeitpunkt an dem der Sensibilisierungsfarbstoff der Silberhalogenidemulsion gemäß der Erfindung zugesetzt wird, ist ein beliebiger Schritt des Emulsions-Herstellungsverfahrens, der als effektiv ermittelt wurde. Der Sensibilisierungsfarbstoff kann der Emulsion in einer beliebigen Stufe oder in einem beliebigen Schritt vor Auftragen der Emulsion zugesetzt werden, z.B. in einer Stufe vor dem Silberhalogenidkorn-Bildungsschritt und/oder -Entsalzungsschritt, während des Entsalzungsschritts und/oder in einer Stufe zwischen Entsalzung und Beginn der chemischen Reifung, wie dies in den USP 2 735 766, 3 628 960, 4 183 756 und 4 225 666. JP-A 184142/1983 und 196749/1985 offenbart ist, und in einer Stufe unmittelbar vor oder während der chemischen Reifung und in einer Stufe zwischen chemischer Reifung und Emulsionsauftrag, wie dies in der JP-A 113920/1983 offenbart ist. Wie im USP 4 225 666 und in der JP-A 7629/1983 offenbart ist, kann eine identische Verbindung allein oder in Kombination mit einer Verbindung unterschiedlicher Struktur in aufgeteilten Portionen, z.B. in aufgeteilten Portionen während des Kornbildungsschritts und während eines chemischen Reifungsschrittes oder nach Beendigung der chemischen Reifung oder vor oder während der chemischen Reifung und nach ihrer Beendigung zugesetzt werden. Der Verbindungstyp oder die Kombination von Verbindungen, die in aufgeteilten Portionen zuzusetzen sind, können verändert werden.

Die verwendete Menge des Sensibilisierungsfarbstoffs kann eine geeignete Menge sein, die der Empfindlichkeit und dem Schleier entspricht, obgleich die bevorzugte Menge 10^{-6} bis 1 mol bevorzugt 14^{-4} bis 10^{-1} mol pro mol des Silberhalogenids in der lichtempfindlichen Schicht ist.

TONER

Manchmal wird eine höhere optische Dichte erreicht, wenn ein Zusatzstoff, bekannt als "Toner", zur Verbesserung der Bilder enthalten ist. Der Toner ist auch manchmal vorteilhaft bei der Erzeugung schwarzer Silberbilder. Der Toner wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 50 Mol-%, insbesondere von 0,5 bis 20 Mol-% pro mol Silber auf der die Bilderzeugungsschicht tragenden Seite verwendet. Der Toner kann in der Form einer Vorstufe vorliegen, die so modifiziert ist, daß sie ihre effektive Funktion nur zur Zeit der Entwicklung ausübt.

Für photothermographische Bilderzeugungselemente, die organische Silbersalze verwenden, sind eine ganze Reihe von Tonern offenbart, z.B. in den JP-A 6077/1971, 10282/1972, 5019/1974, 5020/1974, 91215/1974, 2524/1975, 32927/1975, 67132/1975, 67641/1975, 114217/1975, 3223/1976, 27923/1976, 14788/1977, 99813/1977, 1020/1978, 76020/1978, 156524/1979, 156525/1979, 183642/1986, und 56848/1992, JP-B 10727/1974 und 20333/1979, in den USP 3 080 254, 3 446 648, 3 782 941, 4 123 282, 4 510 236, im BP 1 380 795 und im belgischen Patent Nr. 841 910. Beispiele für den Toner umfassen Phthalimid und N-Hydroxyphthalimid; cyclische Imide wie z.B. Succinimid, Pyrazolin-5-on, Chinazolinon, 3-Phenyl-2-pyrazolin-5-on, 1-Phenylurazol, Chinazolin und 2,4-Thiazolizindion; Naphthalimide wie z.B. N-Hydroxy-1,8-naphthalimid; Cobalt-Komplexe wie z.B. Cobalthexamintrifluracetat; Mercaptane wie z.B. 3-Mercapto-1,2,4-triazol, 2,4-Dimercaptopyrimidin, 3-Mercapto-4,5-diphenyl-1,2,4-triazol und 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol; N-(Aminomethyl)aryldicarboxyimide, z.B. (N,N-Dimethylaminomethyl)phthalimid und N,N-(Dimethylaminomethyl)-naphthalin-2,3-dicarboxyimid;

blockierte Pyrazole, Isothiuronium-Derivate und bestimmte Photo-Bleichmittel wie z.B. N,N'-Hexamethylenbis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazol), 1,8-(3,6-Diazaoctan)-bis(isothiuroniumtrifluoracetat) und 2-Tribrommethylsulfonylbenzothiazol; 3-Ethyl-5-((3-ethyl-2-benzothiazolinylden)-1-methylethyliden)-2-thio-2,4-oxazolidindion; Phthalazinon, Phthalazinon-Derivate oder Metallsalze oder Derivate wie z.B. 4-(1-Naphthyl)-phthalazinon, 6-Chlorphthalazinon, 5,7-Dimethoxyphthalazinon und 2,3-Dihydro-1,4-phthalazindion; Phthalazin, Phthalazin-Derivate oder Metallsalze oder Derivate wie z.B. 4-(1-Naphthyl)phthalazin, 6-Chlorphthalazin, 5,7-Dimethoxyphthalazin und 2,3-Dihydro-1,4-phthalazindion; Kombinationen von Phthalazinonen mit Phthalsäure-Derivaten (z.B. Phthalsäure, 4-Methylphthalsäure, 4-Nitrophthalsäure und Tetrachlorphthalsäureanhydrid); Phthalazin, Phthalazin-Derivate oder Metallsalze wie z.B. 4-(1-Naphthyl)phthalazin, 6-Chlorphthalazin, 5,7-Dimethoxyphthalazin und 2,3-Dihydrophthalazin; Kombinationen von Phthalazin mit Phthalsäure-Derivaten (z.B. Phthalsäure, 4-Methylphthalsäure, 4-Nitrophthalsäure und Tetrachlorphthalsäureanhydrid); Chinazolindion-, Benzoxazin- oder Naphthoxazin-Derivate; Rhodium-Komplexe, die nicht nur als Halogenid-Ionquelle zur Erzeugung von Silberhalogenid in situ fungieren, z.B. Ammoniumhexachlorrhodinat(III), Rhodiumbromid, Rhodiumnitrat und Kaliumhexachlorrhodinat(III); anorganische Peroxide und Persulfate wie z.B. Ammoniumperoxiddisulfid und Wasserstoffperoxid; Benzoxazine-2,4-dione wie z.B. 1,3-Benzoxazin-2,4-dion, 8-Methyl-1,3-benzoxazin-2,4-dion und 6-Nitro-1,3-benzoxazin-2,4-dion; Pyrimidin und asymmetrische Triazine wie z.B. 2,4-Dihydroxypyrimidin und 2-Hydroxy-4-aminopyrimidin; Azaauracil und Tetraazapentalen-Derivate wie z.B. 3,6-Dimercapto-1,4-diphenyl-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen und 1,4-Di(o-chlorphenyl)-3,6-dimercapto-1H,4H-2,3a,5,6a-tetraazapentalen.

Der Toner kann in einer beliebigen gewünschten Form, z.B. als Lösung, Pulver und Feststoffteilchendispersion zugesetzt werden. Die Feststoffteilchendispersion des Toners wird durch bekannte feinzerkleinernde Mittel wie z.B. Kugelmühlen, Schwingkugelmühlen, Sandmühlen, Kolloidmühlen, Strahlmühlen und Walzenmühlen hergestellt. Bei der Herstellung der Feststoffteilchendispersion können Dispersionshilfsmittel eingesetzt werden.

ANTISCHLEIERMITTEL

Mit Antischleiermitteln, Stabilisatoren und Stabilisatorvorstufen können die Silberhalogenidemulsion und/oder das organische Silbersalz gemäß der vorliegenden Erfindung außerdem vor Bildung von zusätzlichem Schleier geschützt und gegenüber einer Senkung der Empfindlichkeit während der Lagerung stabilisiert werden. Geeignete Antischleiermittel, Stabilisatoren und Stabilisatorvorstufen, die einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können, umfassen Thiazoniumsalze, wie sie in den USP 2 131 038 und 2 694 716 beschrieben sind, Azaindene, wie sie in den USP 2 886 437 und 2 444 605 beschrieben sind, Quecksilbersalze, wie sie im USP 2 728 663 beschrieben sind, Urazole, wie sie im USP 3 287 135 beschrieben sind, Sulfocatechole, wie sie im USP 3 235 652 beschrieben sind, Oxime, Nitrone und Nitroindazole, wie sie im BP 623 448 beschrieben sind, mehrwertige Metallsalze, wie sie im USP 2 839 405 beschrieben sind, Thiuroniumsalze, wie sie im USP 3 220 839 beschrieben sind, Palladium-, Platin- und Goldsalze, wie sie in den USP 2 566 263 und 2 597 915 beschrieben sind, Halogen-substituierte organische Verbindungen, wie sie in den USP 4 108 665 und 4 442 202 beschrieben sind, Triazine, wie sie in den USP 4 128 557, 4 137 079, 4 138 365 und 4 459 350 beschrieben sind, und

Phosphor-Verbindungen, wie sie im USP 4 411 985 beschrieben sind.

Bevorzugte Antischleiermittel sind organische Halogenide, z.B. die Verbindungen, die in den JP-A 119624/1975, 120328/1975, 121332/1976, 58022/1979, 70543/1981, 99335/1981, 90842/1984, 129642/1986, 129845/1987, 208191/1994, 5621/1995, 2781/1995, 15809/1996, USP 5 340 712, 5 369 000 und 5 464 737 beschrieben sind.

Das Antischleiermittel kann in einer beliebigen gewünschten Form, z.B. als Lösung, Pulver oder Feststoffteilchendispersion zugesetzt werden. Die Feststoffteilchendispersion des Antischleiermittels kann durch bekannte Zerkleinerungsmittel wie z.B. Kugelmøhlen, Schwingkugelmøhlen, Sandmøhlen, Kolloidmøhlen, Strahlmøhlen und Walzenmøhlen hergestellt werden. Zur Unterstützung der Dispersion können Dispersionshilfsmittel verwendet werden.

In der Praxis der Erfindung ist es manchmal vorteilhaft, ein Quecksilber(II)-salz einer Emulsionsschicht als Antischleiermittel zuzusetzen, obgleich dies nicht notwendig ist. Zu diesem Zweck bevorzugte Quecksilber(II)-salze sind Quecksilberacetat und Quecksilberbromid. Das Quecksilber(II)-salz wird vorzugsweise in einer Menge von 1 nmol bis 1 mmol, bevorzugter 10 nmol bis 100 µmol pro Mol aufgetragenem Silber zugesetzt.

Darüber hinaus kann das photothermographische Bilderzeugungselement der Erfindung eine Verbindung vom Benzoessäure-Typ zum Zweck der Erhöhung der Empfindlichkeit und zur Hemmung von Schleierbildung enthalten. Es können beliebige Verbindungen des Benzoessäure-Typs verwendet werden, obgleich Beispiele der bevorzugten Struktur in den USP 4 784 939 und 4 152 160, japanischen Patentanmeldungen

Nr. 98051/1996, 151241/1996 und 151242/1996 beschrieben werden. Die Verbindung des Benzoessäure-Typs kann an einer beliebigen Stelle in dem Bilderzeugungselement zugesetzt werden, vorzugsweise wird sie einer Schicht auf derselben Seite wie die lichtempfindliche Schicht, die als Bilderzeugungsschicht dient, und bevorzugter einer organischen Silbersalz enthaltende Schicht zugesetzt. Die Verbindung vom Benzoessäure-Typ kann in einem beliebigen Schritt bei der Herstellung einer Beschichtungslösung zugesetzt werden. Wenn sie in der ein organisches Silbersalz enthaltenden Schicht enthalten ist, kann sie in irgendeinem Schritt zwischen Herstellung des organischen Silbersalzes und Herstellung einer Beschichtungslösung, vorzugsweise nach der Herstellung des organischen Silbersalzes und unmittelbar vor dem Auftragen zugesetzt werden. Die Verbindung vom Benzoessäure-Typ kann in einer beliebigen Form einschließlich Pulver, Lösung und Dispersion feiner Teilchen zugesetzt werden. Alternativ kann sie in Lösungsform nach Vermischen mit weiteren Zusatzstoffen wie z.B. ein Sensibilisierungsfarbstoff, Reduktionsmittel und Toner zugesetzt werden. Die Verbindung vom Benzoessäure-Typ kann in beliebiger gewünschter Menge, vorzugsweise in einer Menge von 1 μ mol bis 2 mol, bevorzugter 1 mmol bis 0,5 mol pro mol Silber zugesetzt werden.

Dem Bilderzeugungselement der Erfindung können Mercapto-, Disulfid- und Thion-Verbindungen zum Zwecke einer Verzögerung oder Beschleunigung der Entwicklung unter Steuerung der Entwicklung Verbesserung der Spektralsensibilisierungseffizienz und Verbesserung der Lagerstabilität vor und nach der Entwicklung zugesetzt werden.

Wenn hier Mercapto-Verbindungen verwendet werden, ist eine beliebige Struktur akzeptabel. Bevorzugt sind Strukturen, die

durch Ar-S-M und Ar-S-S-Ar dargestellt werden, worin M ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom ist und Ar ein aromatischer Ring oder ein kondensierter aromatischer Ring mit mindestens einem Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff-, Selen- oder Telluratom ist. Bevorzugte heteroaromatische Ringe sind Benzimidazol-, Naphthimidazol-, Benzothiazol-, Naphthothiazol-, Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Benzoselenazol-, Benzotellurazol-, Imidazol-, Oxazol-, Pyrazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Tetrazol-, Triazin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin-, Pyridin-, Purin-, Chinolin- und Chinazolinon-Ringe. Die heteroaromatischen Ringe können einen Substituenten haben, der aus der Gruppe bestehend aus Halogen (z.B. Br und Cl), Hydroxy, Amino, Carboxy, Alkyl-Gruppen (mit mindestens einem Kohlenstoffatom, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und Alkoxy-Gruppen (mit mindestens 1 Kohlenstoffatom, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) ausgewählt ist. Erläuternde, nicht-beschränkende Beispiele der Mercapto-substituierten heteroaromatischen Verbindung umfassen 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercapto-5-methylbenzimidazol, 6-Ethoxy-2-mercaptobenzothiazol, 2,2'-Dithiobis(benzothiazol), 3-Mercapto-1,2,4-triazol, 4,5-Diphenyl-2-imidazolethiol, 2-Mercaptoimidazol, 1-Ethyl-2-mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptochinolin, 8-Mercaptopurin, 2-Mercapto-4(3H)-chinazolinon, 7-Trifluormethyl-4-chinolinethiol, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-pyridinthiol, 4-Amino-6-hydroxy-2-mercaptopyrimidinmonohydrat, 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazol, 3-Amino-5-mercapto-1,2,4-triazol, 4-Hydroxy-2-mercaptopyrimidin, 2-Mercaptopyrimidin, 4,6-Diamino-2-mercaptopyrimidin, 2-Mercapto-4-methylpyrimidinhydrochlorid, 3-Mercapto-5-phenyl-1,2,4-triazol und 2-Mercapto-4-phenyloxazol.

Diese Mercapto-Verbindungen werden vorzugsweise der Emulsionsschicht (die als Bilderzeugungsschicht dient) in

Mengen von 0,001 bis 1,0 mol, bevorzugter von 0,01 bis 0,3 mol pro mol Silber zugesetzt.

Der lichtempfindlichen Schicht können mehrwertige Alkohole (z.B. Glycerin und Diole, die im USP 2 960 404 beschrieben sind), Fettsäuren und Ester davon, die in den USP 2 588 765 und 3 121 060 beschrieben sind, und Siliconharze, die im BP 955 061 beschrieben sind, als Weichmacher und Gleitmittel zugesetzt sein.

KONTRASTVERSTÄRKER

In der Bilderzeugungsschicht der Erfindung können Kontrastverstärker zur Bildung von Bildern mit ultrahohem Kontrast verwendet werden. Eingeschlossen sind Hydrazin-Derivate, die in den USP 5 464 738, 5 496 695, 5 512 411, 5 536 622, in den japanischen Patentanmeldungen Nr. 228627/1995, 215822/1996, 130842/1996, 148113/1996, 156378/1996, 148111/1996 und 148116/1996 beschrieben sind; Verbindungen mit einem quaternären Stickstoffatom, die in der japanischen Patentanmeldung Nr. 83566/1966 beschrieben sind, und Acrylnitril-Verbindungen, wie sie im USP 5 545 515 beschrieben sind. Typische Beispiele sind die Verbindungen 1 bis 10 im USP 5 464 738, die Verbindungen H-1 bis H-28 im USP 5 496 695, die Verbindungen I-1 bis I-86 in der japanischen Patentanmeldung Nr. 215822/1996, die Verbindungen H-1 bis H-62 in 130842/1996, die Verbindungen I-1 bis I-21 in 148113/1996, die Verbindungen 1 bis 50 in 148111/1996, die Verbindungen 1 bis 40 in 148116/1996 und die Verbindungen P-1 bis P-26 und T-1 bis T-18 in 83566/1996 und die Verbindungen CN-1 bis CN-13 im USP 5 545 515.

Ein Kontrastverstärkungsbeschleuniger kann zusammen mit dem Kontrastverstärker zum Zweck einer Erzeugung von Bildern mit ultrahohem Kontrast verwendet werden. Beispiele sind die

Amin-Verbindungen, die im USP 5 545 505 beschrieben werden, insbesondere AM-1 bis AM-5; Verbindungen des Hydroxamsäure-Typs, die im USP 5 545 507 beschrieben sind, insbesondere HA-1 bis HA-11; Acrylnitrile, die im USP 5 545 507 beschrieben sind, insbesondere CN-1 bis CN-13; Hydrazin-Verbindungen, die im USP 5 558 983 beschrieben sind, insbesondere CA-1 bis CA-6; Oniumsalze, die in der japanischen Patentanmeldung Nr. 132836/1996 beschrieben sind, insbesondere A-1 bis A-42, B-1 bis B-27 und C-1 bis C-14.

Hinsichtlich des Syntheseverfahrens, des Zusatzverfahrens und der Zusatzmenge dieser Kontrastverstärker und Kontrastverstärkungsbeschleuniger wird auf die oben genannten Patente verwiesen.

SCHUTZSCHICHT

In dem erfindungsgemäßen Bilderzeugungselement kann eine Oberflächenschutzschicht zum Zweck einer Verhinderung des Klebens einer Bilderzeugungsschicht angeordnet sein.

Die Oberflächenschutzschicht basiert auf einem Bindemittel, das ein beliebiges gewünschtes Polymer sein kann, obgleich die Schicht vorzugsweise 100 mg/m² bis 5 g/m² eines Polymers mit einem Carbonsäure-Rest enthält. Die Polymere mit einem Carbonsäure-Rest umfassen natürliche Polymere (z.B. Gelatine und Alginsäure), modifizierte natürliche Polymere (z.B. Carboxymethylcellulose und phthalatierte Gelatine) und synthetische Polymere (z.B. Polymethacrylat, Polyacrylat, Polyalkylmethacrylat/Acrylat-Copolymere und Polystyrol/Polymethacrylat-Copolymere). Der Gehalt des Carbonsäure-Restes ist vorzugsweise 10 mmol bis 1,4 mol pro 100 g des Polymers. Der Carbonsäure-Rest kann mit einem Alkalimetall-Ion, einem Erdalkalimetall-Ion oder einem organischen Kation ein Salz bilden.

In der Oberflächenschutzschicht kann ein beliebiges Antihafmaterial verwendet werden. Beispiele für das Antihafmaterial umfassen Wachs, Siliciumdioxid-Teilchen, Styrol enthaltende elastomere Blockcopolymer (z.B. Styrol-Butadien-Styrol und Styrol-Isopren-Styrol), Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosepropionat und Gemische der genannten. Vernetzungsmittel zur Vernetzung, oberflächenaktive Mittel zur Erleichterung des Auftragens und andere Zusatzstoffe werden fakultativ der Oberflächenschutzschicht zugesetzt.

In der Bilderzeugungsschicht oder einer Schutzschicht dafür gemäß der Erfindung können lichtabsorbierende Substanzen und Filterfarbstoffe, wie sie in den USP 3 253 921, 2 274 782, 2 527 583 und 2 956 879 beschrieben sind, verwendet werden. Die Farbstoffe können gebeizt sein, wie es im USP 3 282 699 beschrieben ist. Die Filterfarbstoffe werden in solchen Mengen verwendet, daß die Schicht bei der Belichtungswellenlänge eine Extinktion von 0,1 bis 3, insbesondere von 0,2 bis 1,5 hat.

In der erfindungsgemäßen Bilderzeugungsschicht oder einer Schutzschicht dafür können Mattierungsmittel, z.B. Stärke, Titandioxid, Zinkoxid und Siliciumdioxid wie auch Polymerkugeln einschließlich der Kugeln des Typs, der in den USP 2 992 101 und 2 701 245 beschrieben ist, verwendet werden. Die Oberfläche der Bilderzeugungsschicht oder der Schutzschicht können irgendeinen Mattierungsgrad haben, sofern keine Sternstaubfehler auftreten, obgleich eine Bekk-Glätte von 200 bis 10 000 Sekunden, typischerweise 300 bis 10 000 Sekunden bevorzugt ist.

Die thermographische photographische Emulsion, die in dem photothermographischen Bilderzeugungsmaterial nach einer

bevorzugten Ausführungsform der Erfindung verwendet wird, ist in einer oder mehreren Schichten auf einem Träger enthalten. Im Fall einer einschichtigen Konstruktion sollte diese ein organisches Silbersalz, Silberhalogenid, Entwickler und Bindemittel und andere fakultative Zusatzstoffe, z .B. Toner, Beschichtungshilfsmittel und andere Hilfsmittel enthalten. Im Fall einer zweischichtigen Konstruktion sollte eine erste Emulsionsschicht, die im allgemeinen eine Schicht ist, die dem Träger benachbart ist, ein organisches Silbersalz und Silberhalogenid enthalten, und sollte eine zweite Emulsionsschicht oder beide Schichten weitere Komponenten enthalten. Auch vorstellbar ist eine zweischichtige Konstruktion, die aus einer einzelnen Emulsionsschicht, die alle Komponenten enthält, und einer Deckschicht besteht. Im Fall eines mehrfarbigen empfindlichen photothermographischen Materials kann für jede Farbe eine Kombination zweier derartiger Schichten verwendet werden. Auch eine einzelne Schicht kann alle notwendigen Komponenten enthalten, wie dies im USP 4 708 928 beschrieben ist. Im Fall eines empfindlichen photothermographischen mehrfarbigen Materials mit mehreren Farbstoffen werden Emulsions- (oder lichtempfindliche) Schichten getrennt getragen, indem eine funktionelle oder nicht-funktionelle Sperrschicht dazwischen angeordnet wird, wie es im USP 4 460 681 beschrieben ist.

Unter den Gesichtspunkten einer Verbesserung des Farbtons und einer Verhinderung der Belichtung können in der lichtempfindlichen Schicht eine Reihe von Farbstoffen und Pigmenten verwendet werden. In der Erfindung können beliebige gewünschte Farbstoffe und Pigmente eingesetzt werden. Verwendbare Pigmente und Farbstoffe umfassen die, die im Colour Index beschrieben sind und zwar organische wie auch anorganische, z.B. Pyrazoloazol-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe, Azomethin-Farbstoffe, Oxonol-Farbstoffe, Carbocyanin-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe,

Triphenylmethan -Farbstoffe, Indoanilin-Farbstoffe, Indophenol-Farbstoffe und Phthalocyanin-Farbstoffe. Die hier verwendeten bevorzugten Farbstoffe umfassen Anthrachinon-Farbstoffe (z.B. Verbindungen 1 bis 9, die in der JP-A 341441/1993 beschrieben sind, und die Verbindungen 3-6 bis 3-18 und 3-23 bis 3-38, die in der JP-A 165147/1993) beschrieben sind; Azomethin-Farbstoffe (z.B. die Verbindungen 17 bis 47, die in der JP-A 341441/1993) beschrieben sind; Indoanillin-Farbstoffe (z.B. die Verbindungen 11 bis 19, die in der JP-A 289227/1993 beschrieben sind, Verbindung 47, die in der JP-A 341441/1993 beschrieben ist, und die Verbindungen 2-10 bis 2-11, die in der JP-A 165147/1993 beschrieben sind); und Azo-Farbstoffe (z.B. die Verbindungen 10 bis 16, die in der JP-A 341441/1993 beschrieben sind). Die Farbstoffe und Pigmente können in einer beliebigen Form, z.B. als Lösung, Emulsion oder Feststoffteilchendispersion oder in einer Form, die mit polymeren Mordanten gebeizt ist, vorliegen. Die Mengen dieser verwendeten Verbindungen werden entsprechend der gewünschten Absorption bestimmt, obgleich die Verbindungen im allgemeinen in Mengen von 1 µg bis 1 g/m² des Bilderzeugungselements eingesetzt werden.

In der Praxis der Erfindung kann eine Lichthofschuttschicht auf der Seite der lichtempfindlichen Schicht von der Lichtquelle weg angeordnet sein. Die Lichthofschuttschicht hat vorzugsweise eine maximale Extinktion von 0,3 bis 2 im gewünschten Wellenbereich, bevorzugter eine Extinktion von 0,5 bis 2 bei der Belichtungswellenlänge und eine Extinktion von 0,001 bis weniger als 5 im sichtbaren Bereich nach Bearbeitung und ist auch vorzugsweise eine Schicht mit einer optischen Dichte von 0,001 bis weniger als 0,3.

Wenn Lichthofschutzfarbstoff in der Erfindung verwendet wird, kann er aus verschiedenen Verbindungen ausgewählt werden, sofern er die gewünschte Absorption im Wellenbereich hat, im

sichtbaren Bereich nach Bearbeitung ausreichend wenig absorptionsfähig ist und eine Lichthofschuttschicht mit dem bevorzugten Extinktionsprofil liefert. Beispielhafte Lichthofschuttfarbstoffe werden unten angegeben, obgleich die Farbstoffe nicht auf diese beschränkt sind. Verwendbare Farbstoffe, die einzeln eingesetzt werden, sind in den JP-A 56458/1984, 216140/1990, 13295/1995, 11432/1995, USP 5 380 635, JP-A 68539/1990, Seite 13, untere linke Spalte, Zeile 1 bis 1 bis Seite 14 untere linke Spalte, Zeilen 9 und in der JP-A 24539/1991, Seite 14, untere linke Spalte bis Seite 16 untere rechte Spalte beschrieben. In der Praxis der Erfindung ist es außerdem vorteilhaft, einen Farbstoff zu verwenden, der sich während der Bearbeitung entfärbt. Typische nicht-beschränkende Beispiele für entfärbbare Farbstoffe sind in den JP-A 139136/1977, 132334/1978, 501480/1981, 16060/1982, 68831/1982, 101835/1982, 182436/1984, 36145/1995, 199409/1995, JP-B 33692/1973, 16648/1975, 41734/1990, im USP 4 088 497, 4 283 487, 4 548 896 und 5 187 049 offenbart.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das photothermographische Element der Erfindung ein einseitiges lichtempfindliches Element, das mindestens eine lichtempfindliche Schicht, die eine Silberhalogenidemulsion enthält, auf einer Seite und eine Rückseitenschicht auf der anderen Seite des Trägers hat.

In der Praxis der Erfindung kann dem Bilderzeugungselement zur Verbesserung der Transportleistungsfähigkeit ein Mattierungsmittel zugesetzt werden. Die hier verwendeten Mattierungsmittel sind im allgemeinen wasserunlösliche organische oder anorganische Verbindungen in Form von Mikroteilchen. Es kann ein beliebiges Mattierungsmittel eingesetzt werden, z.B. wohlbekannte Mattierungsmittel einschließlich organischer Mattierungsmittel, wie sie in den

USP 1 939 213, 2 701 245, 2 322 037, 3 262 782, 3 539 344 und 3 767 448 beschrieben sind, und anorganische Mattierungsmittel, wie sie in den USP 1 260 772, 2 192 241, 3 257 206, 3 370 951, 3 523 022 und 3 769 020 beschrieben sind. Typische Beispiele für die organische Verbindung, die als Mattierungsmittel verwendet werden kann, werden nachfolgend aufgeführt; z.B. wasserdispergierbare Vinyl-Polymere einschließlich Polymethylacrylat, Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril, Acrylnitril- α -methylstyrol-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Divinylbenzol-Copolymere, Polyvinylacetat, Polyethylencarbonat und Polytetrafluorethylen; z.B. Cellulose-Derivate einschließlich Methylcellulose, Celluloseacetat und Celluloseacetatpropionat; z.B. Stärke-Derivate einschließlich Carboxystärke, Carboxynitrophenylstärke, Harnstoff-Formaldehyd-Stärke-Reaktionsprodukte, Gelatine, die mit bekannten Härtemitteln gehärtet ist, und gehärtete Gelatine, die durch Koazervation zu Hohlteilchen in Mikrokapselform gehärtet wurde. Bevorzugte Beispiele für die anorganische Verbindung, die als Mattierungsmittel verwendet werden kann, umfassen Siliciumdioxid, Titandioxid, Magnesiumdioxid, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Silberchlorid und Silberbromid, die nach einem bekannten Verfahren desensibilisiert wurden, Glas und Diatomeenerde. Die vorstehend genannten Mattierungsmittel können, wenn notwendig, als Gemisch von Substanzen verschiedenen Typs eingesetzt werden. Die Größe und Gestalt des Mattierungsmittels ist nicht kritisch. Das Mattierungsmittel kann in beliebiger Teilchengröße verwendet werden, obgleich Mattierungsmittel mit einer Teilchengröße von 0,1 μm bis 30 μm in der Praxis der Erfindung bevorzugt verwendet werden. Die Teilchengrößenverteilung des Mattierungsmittel kann entweder eng oder weit sein. Da der Schleier und der Oberflächenglanz des lichtempfindlichen Materials stark von dem Mattierungsmittel beeinträchtigt werden, ist es

bevorzugt, die Teilchengröße, Gestalt und Teilchengrößenverteilung eines Mattierungsmittels während der Herstellung des Mattierungsmittels nach Wunsch einzustellen oder mehrere Mattierungsmittel zu vermischen.

In der Praxis der Erfindung sollte die Rückseitenschicht einen Mattierungsgrad, ausgedrückt durch die Bekk-Glätte von 10 bis 250 Sekunden, bevorzugter von 50 bis 180 Sekunden haben.

In dem erfindungsgemäßen Bilderzeugungselement ist das Mattierungsmittel vorzugsweise in der äußersten Oberflächenschicht, einer Schicht, die als äußerste Oberflächenschicht fungiert, einer Schicht, die sich an die äußere Oberfläche anschließt, oder einer Schicht, die als sogenannte Schutzschicht fungiert, enthalten.

In der Praxis der Erfindung ist das Bindemittel, das in der Rückseitenschicht verwendet wird, vorzugsweise transparent oder duchscheinend und im allgemeinen farblos. Typische Bindemittel sind natürlich vorkommende Polymere, Kunstharze, Polymere und Copolymere und andere filmbildende Medien, z.B. Gelatine, Gummi arabicum, Poly(vinylalkohol), Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Poly(vinylpyrrolidon), Casein, Stärke, Poly(acrylsäure), Poly(methylmethacrylat), Polyvinylchlorid, Poly(methacrylsäure), Copoly(Styrol-Maleinsäureanhydrid), Copoly(Styrol-Acrylnitril), Copoly(Styrol-Butadien), Polyvinylacetale (z.B. Polyvinylformal und Polyvinylbutyral), Polyester, Polyurethane, Phenoxyharze, Poly(vinylidenchlorid), Polyepoxide, Polycarbonate, Poly(vinylacetat), Celluloseester und Polyamide. Das Bindemittel kann in Wasser, organischem Lösungsmittel oder einer Emulsion unter Bildung einer

Dispersion dispergiert werden und dann unter Bildung einer Schicht aufgetragen werden.

Die Rückseitenschicht weist nach Behandlung vorzugsweise eine maximale Extinktion von 0,3 bis, bevorzugter von 0,5 bis 2 in dem festgesetzten Wellenlängenbereich und eine Extinktion von 0,001 bis weniger als 0,5, bevorzugter von 0,001 bis weniger als 0,3 im sichtbaren Bereich auf. Außerdem hat die Rückseitenschicht vorzugsweise eine optische Dichte von 0,001 bis weniger als 0,3. Beispiele des Lichtschutzhof-Schutzfarbstoffs, der in der Rückseitenschicht verwendet wird, sind die gleichen, wie sie vorher für die Lichthofschutzschicht beschrieben wurden.

In einem photothermographischen Bilderzeugungssystem gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine rückseitige wärmebeständige Schicht, wie sie in den USP 4 460 681 und 4 374 921 beschrieben ist, verwendet werden.

Erfindungsgemäß kann ein Härter in verschiedenen Schichten einschließlich einer Bilderzeugungsschicht, Schutzschicht und Rückseitenschicht verwendet werden. Beispiele für den Härter umfassen Polyisocyanate, wie sie im USP 4 281 060 und in der JP-A 208193/1994 beschrieben sind, Epoxy-Verbindungen, wie sie im USP 4 791 042 beschrieben sind und Vinylsulfone, wie sie in der JP-A 89048/1987 beschrieben sind.

Zum Zwecke einer Verbesserung des Auftragens und der elektrischen Ladungseigenschaften kann ein oberflächenaktives Mittel verwendet werden. Die hier verwendeten oberflächenaktiven Mittel können nichtionische, anionische, kationische und fluorierte sein. Beispiele umfassen fluorierte polymere oberflächenaktive Mittel, wie sie in der JP-A 170950/1987 und im USP 5 380 644 beschrieben sind; fluorierte oberflächenaktive Mittel, wie sie in

JP-A 244945/1985 und 188135/1988 beschrieben sind; oberflächenaktive Polysiloxane, wie sie im USP 3 885 965 beschrieben sind, und Polyalkylenoxid und anionische oberflächenaktive Mittel, wie sie in der JP-A 301140/1994 beschrieben sind.

Beispiele des hier verwendeten Lösungsmittels sind in "New Solvent Pocket Book", Ohm K.K., 1994 beschrieben, obgleich keine Beschränkung auf diese erfolgt. Das hier verwendete Lösungsmittel sollte vorzugsweise einen Siedepunkt von 40 bis 180°C haben. Beispiele für Lösungsmittel umfassen Hexan, Cyclohexan, Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Methylethylketon, Ethylacetat, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrahydrofuran, Triethylamin, Thiophen, Trifluorethanol, Perfluorpenten, Xylol, n-Butanol, Phenol, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Butylacetat, Diethylcarbonat, Chlorbenzol, Dibutylether, Anisol, Ethylenglykoldiethylether, N,N-Dimethylformamid, Morpholin, Propansulfon, Perfluortributylamin und Wasser.

TRÄGER

Erfindungsgemäß kann die thermographische photographische Emulsion auf eine Vielzahl von Trägern aufgetragen werden. Typische Träger umfassen Polyester-Film, unterlegter Polyester-Film, Poly(ethylenterephthalat)-Film, Polyethylenphthalat-Film, Cellulosenitrat-Film, Celluloseester-Film, Poly(viynylacetal)-Film, Polycarbonat-Film und verwandte oder harzartige Materialien, wie auch Glas, Papier, Metalle. Oft verwendet werden flexible Substrate, typischerweise Papierträger, speziell Barytpapier und Papierträgerstoffe, die mit partiell acetylierten α -Olefin-Polymeren, insbesondere Polymeren aus α -Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen und Ethylen-Buten-Copolymere, überzogen sind.

die Träger sind entweder transparent oder lichtundurchlässig, vorzugsweise transparent.

Die Bilderzeugungsschicht der Erfindung kann eine antistatische oder elektrisch leitende Schicht haben, z.B. eine Schicht, die lösliche Salze (z.B. Chloride und Nitrate) enthält, eine aufgedampfte Metallschicht oder eine Schicht, die ionische Polymere enthält, wie dies in den USP 2 861 056 und 3 206 312 beschrieben ist, oder unlösliche anorganische Salze enthält, wie dies im USP 3 428 451 beschrieben ist.

Ein Verfahren zur Herstellung von Farbbildern unter Verwendung des erfindungsgemäßen photothermographischen Materials ist das, das in JP-A 13295/1995, Seite 10, linke Spalte, Zeile 43 bis Seite 11, linke Spalte, Zeile 40 beschrieben ist. Typische Beispiele für Stabilisatoren für Farbbilder sind in BP 1 326 889, USP 3 432 300, 3 698 909, 3 574 627, 3 573 050, 3 764 337 und 4 042 394 aufgeführt.

In der Praxis der Erfindung kann die photothermographische Emulsion durch verschiedene Beschichtungsverfahren einschließlich Tauchbeschichtung, Beschichtung mit einer Walzenauftragsmaschine mit Luftbürste, Fließbeschichtung und Extrusionsbeschichten unter Verwendung eines Trichters des Typs, der im USP 2 681 294 beschrieben ist, aufgetragen werden. Die in der Erfindung empfohlenen Beschichtungstechniken werden von Stephan F. Kistler und Peter M. Schweizer in LIQUID FILM COATING, CHAPMA & HALL, 1997, S. 399-734 beschrieben und darüber hinaus sind Extrusionsbeschichten, Schiebebeschichten und Vorhangbeschichten beschrieben. Von den in diesen Beschichtungstechniken verwendeten Beschichtungsmaschinen sind typische Extrusionsbeschichtungsmaschinen in den Figuren 11a.1 bis 11a.7 auf den Seiten 401-405, typische Schiebebeschichtungsmaschinen in Figur 11b.1 auf Seite 427

und typische Vorhangbeschichtungsmaschinen in Figuren 11c.1 bis 11.7 auf Seite 464-466 dargestellt. Auf Wunsch können nach den Verfahren, die im USP 2 761 791 und BP 837 095 beschrieben sind, zwei oder mehrere Schichten gleichzeitig aufgetragen werden.

In dem photothermographischen Element der Erfindung können zusätzliche Schichten enthalten sein, z.B. eine Farbstoff-aufnehmende Schicht zum Aufnehmen eines mobilen Farbstoffbildes, eine trübmachende Schicht, wenn Reflexionsdruck erwünscht ist, eine schützende Deckschicht und eine Grundierungsschicht, die auf dem photothermographischen Gebiet bekannt sind. Das lichtempfindliche Material ist vorzugsweise so, daß eine einzige Folie des lichtempfindlichen Material ein Bild erzeugen kann. D.h. es ist bevorzugt, daß eine funktionelle Schicht, die zur Erzeugung eines Bildes notwendig ist, wie z.B. eine bildaufnehmende Schicht, kein getrenntes Element bildet.

Das photothermographische Element der Erfindung kann nach einem beliebigen Verfahren entwickelt werden, obgleich es im allgemeinen durch Erwärmen nach einer bildweisen Belichtung entwickelt wird. Die bevorzugten Entwicklungstemperatur ist 80 bis 250°C, bevorzugter 100 bis 140°C. Die bevorzugte Entwicklungszeit ist 1 bis 180 s, bevorzugter 10 bis 90 s.

Zur Belichtung des erfindungsgemäßen photothermographischen Elements kann eine beliebige Technik eingesetzt werden. Die bevorzugte Lichtquelle zur Belichtung ist ein Laser, z.B. ein Gaslaser, ein YAG-Laser, ein Farbstoff-Laser oder ein Halbleiter-Laser. Ein Halbleiter-Laser, der mit einem zweiten Oberwellenerzeuger kombiniert ist, ist ebenfalls verwendbar.

Bei Belichtung neigt das photothermographische Element aufgrund der geringen Trübung zur Erzeugung von Interferenzstreifen. Bekannte Techniken zur Verhinderung einer Erzeugung von Interferenzstreifen sind eine Technik, bei der Laserlicht schräg auf ein lichtempfindliches Material gerichtet wird, was in der JP-A 113548/1993 offenbart ist, und die Verwendung eines Mehrmoden-Lasers, wie es in WO 95/31754 offenbart ist. Diese Techniken werden hier vorzugsweise eingesetzt.

Bei Belichtung des photothermographischen Bilderzeugungsmaterials der Erfindung wird die Belichtung vorzugsweise durch überlappendes Laserlicht durchgeführt, so daß keine Bildzeilen sichtbar werden, wie dies in SPIE, Band 169, Laser Printing 116-128 (1979), JP-A 51043/1992 und WO 95/31754 offenbart ist.

BEISPIELE

Nachfolgend werden Beispiele der vorliegenden Erfindung zum Zweck ihrer Erläuterung und nicht zum Zweck ihrer Beschränkung angeführt.

BEISPIEL 1:

Organisches Silbersalz enthaltende Flüssigkeit

Herstellung einer Dispersion aus organischer Säure-Silber

Während ein Gemisch aus 7 g Stearinsäure, 4 g Arachidonsäure, 36 g Behensäure und 850 ml destilliertem Wasser bei 90°C kräftig gerührt wurden, wurden 187 ml wäßrige 1 N NaOH-Lösung zugesetzt. Die Reaktion wurde über 20 min durchgeführt. Nachdem 65 ml 1 N Salpetersäure zugesetzt worden waren, wurde die Lösung auf 50°C abgekühlt. Unter kräftigerem Rühren

wurden 125 ml einer wäßrigen Lösung, die 21 g Silbernitrat enthielt, über 10 s zugesetzt. Die Lösung wurde 20 min stehengelassen. Danach wurden die Feststoffe durch Saugfiltration abgetrennt und mit Wasser gewaschen, bis das Wasserfiltrat eine Leitfähigkeit von 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreichte. Zu den so erhaltenen Feststoffen wurden 100 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Hydroxypropylmethylcellulose gegeben. Außerdem wurde Wasser bis zu einem Gesamtgewicht von 270 g zugesetzt. Das ganze wurde in einem automatischen Mörser gründlich dispergiert, wobei eine rohe organische Säure-Silber-Dispersion erhalten wurde. Diese rohe organische Säure-Silber-Dispersion wurde in einem Nanomizer (hergestellt von Nanomizer K. K.) unter einem Stoßdruck von 1 000 kg/cm^2 dispergiert, wobei eine Dispersion aus organischer Säure-Silber erhalten wurde. Die so erhaltene organische Säure-Silber-Dispersion enthielt nadelförmige Körner aus organischer Säure-Silber mit einem mittleren Nebendurchmesser von 0,04 μm , einem mittleren Hauptdurchmesser von 0,8 μm und einem Variationskoeffizienten von 30 %.

Herstellung einer Reduktionsmittel-Dispersion

Eine Aufschlammung wurde erhalten, indem 850 g Wasser zu 100 g 1,1-Bis(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-3,5,5-trimethylhexan und 50 g Hydroxypropylcellulose gegeben wurden und dieses gründlich vermischt wurde. Diese Aufschlammung wurde zusammen mit 840 g Zirconia-Perlen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 mm in einen Behälter gegeben. Zum Dispergieren wurden eine Dispergiermaschine (1/4G Sand Grinder Mill von Imex K. K.) 5 h lang betrieben, wobei eine Reduktionsmittel-Dispersion erhalten wurde.

Herstellung einer organischen Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit

Eine organische Silbersalz enthaltende Flüssigkeit wurde durch kräftiges Vermischen der in Tabelle angegebenen Mengen der organischen Säure-Silber-Dispersion, der Reduktionsmittel-Dispersion und LACSTAR 3307B SBR-Latex in Mengen, um eine Viskosität einer 10%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol (PVA, durchschnittlicher Polymerisationsgrad 500, Verseifung 88 %) und Wasser, wie sie in Tabelle 1 dargestellt ist, zu erreichen, vermischt wurden. Die so erhaltene organische Silbersalz enthaltende Flüssigkeit wurde bei 25°C auf ihre Viskosität gemessen, wobei ein Flüssigkeitsspektrometer RFS (Rheometrics Far East K. K.) verwendet wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Es wird betont, daß LACSTAR 3307B ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-Latex ist, der von Dai-Nippon Ink & Chemicals K. K. zu beziehen ist, worin das Polymer bei 25°C und 60 % RH einen Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehalt von 0,6 Gew.-% hat und die dispergierten Teilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 0,15 µm haben.

Auftragen und Trocknen der organischen Silbersalz enthaltenden Flüssigkeit

Die hier verwendete Auftragsmaschine ist in Figur 1 dargestellt; sie umfaßt eine Stützwalze 2, um die eine Trägerlänge 1 gewickelt ist, eine Beschichtungsdüse 3 des Schiebebeschichtungssystems gegenüber der Stützwalze 2 angeordnet und eine Vakuumkammer 5. Während der Träger 1 kontinuierlich um die Stützwalze 2 bewegt wird, wird eine Beschichtungslösung 4 aus der Düse 3 auf den Träger 1 aufgetragen, so daß ein Wulst gebildet wird, der durch die

Vakuumkammer 5 stabilisiert wird. Der Träger 1, auf den die Beschichtungslösung 4 aufgetragen wurde, wird zu einer Kühlungszone A, wo die Beschichtung gekühlt und immobilisiert wird, und dann zu einer Trocknungszone (nicht dargestellt), wo das Lösungsmittel verdampft wird, transportiert.

Der hier verwendete Träger war ein Polyethylenterephthalat-Film mit einer Dicke von 175 μm , der mit SBR-Latex LACSTAR 3307B und Gelatine unterlegt war. Unter Verwendung der Auftragsmaschine wurde die organische Silbersalze enthaltende Flüssigkeit mit einer Beschichtungsgeschwindigkeit von 100 m/min zu einer Beschichtung von 100 cm^3/m^2 aufgetragen. Die Beschichtung wurde durch geblasene Luft mit 30°C und 40 % RH mit einer Windgeschwindigkeit von 20 m/s an der Beschichtungsoberfläche getrocknet. Die trockene Beschichtung wurde auf Oberflächenqualität untersucht, indem die Anzahl der Streifen, die sich über eine Beschichtungsbreite von 10 cm gebildet hatten, gezählt wurde. Sie wurde auf durch Windschub verursachte Ungleichmäßigkeit untersucht, indem die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum der Silbergehalte (g/m^3) der Beschichtung untersucht wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Bei beiden Werten, die Anzahl der Streifen und die Differenz, zeigen kleinere Werte einen besseren Oberflächenzustand an.

TABELLE 1

Fluid	a*	b	c*	d	e	f*	g	h	i
Organisches Silbersalz-Dispersion (g)	100	100	100	100	100	67	67	80	80
Reduktionsmittel-Dispersion (g)	-	-	-	-	-	33	33	20	20
SBR (g)	40	40	60	60	60	40	40	100	100
Viskosität bei $0,1 \text{ s}^{-1}$ (mPa·s)	100	1000	2000	10000	5000	400	6000	30000	50000
Viskosität bei 1000 s^{-1} (mPa·s)	20	25	150	100	40	60	30	80	100
Streifen (/10 cm)	0	0	3,2	0,04	0	0,05	0	0,02	0,10
Differenz im Silber-Gehalt (g/m^2)	1,2	0,05	1,0	0,01	0,02	1,4	0,02	0,02	0,03

* Vergleich

Es ist offensichtlich, daß Proben im Schutzzumfang der Erfindung zufriedenstellende Oberflächenqualität aufweisen.

BEISPIEL 2:

Thermographisches Bilderzeugungselement

Silberhalogenidkörner

In 700 ml Wasser wurden 22 g phthalatierte Gelatine und 30 mg Kaliumbromid aufgelöst. Die Lösung wurde bei einer Temperatur von 35°C auf pH 5,0 eingestellt. Zu der Lösung wurden 159 ml einer wäßrigen Lösung, die 18,6 g Silbernitrat und 0,9 g Ammoniumnitrat enthielt, und einer wäßrigen Lösung, die Kaliumbromid und Kaliumjodid enthielt, im Molverhältnis von 92:8 über 10 min durch das gesteuerte Doppelstrahlverfahren zugesetzt, während der pAg bei 7,7 gehalten wurde. Danach wurden 476 ml einer wäßrigen Lösung, die 55,4 g Silbernitrat und 2 g Ammoniumnitrat enthielt, und einer wäßrigen Lösung, die 10 µmol/l Dikaliumhexachloriridat und 1 mol/l Kaliumbromid enthielt, über 30 min durch das gesteuerte Doppelstrahlverfahren zugesetzt, während die Lösung bei einem pAg von 7,7 gehalten wurde. Nachdem 1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden zugesetzt worden war, wurde der pH der Lösung gesenkt, um eine Ausflockung und Ausfällung zur Entsalzung zu bewirken. Die Lösung wurde durch Zugabe von 0,1 g Phenoxyethanol auf pH 5,9 und pAg 8,2 eingestellt. Es wurden kubische Körner aus Silberjodobromid mit einem Jodidgehalt von 8 Mol-% im Kern und 2 Mol-% im Durchschnitt, einer mittleren Korngröße von 0,05 µm, einem Variationskoeffizienten der projizierten Fläche von 8 % und einem Anteil einer (100)-Ebene von 85 % erhalten.

Die so erhaltenen Silberhalogenidkörner wurden auf 60°C erwärmt, es wurden 80 µmol Natriumthiosulfat, 11 µmol

2,3,4,5,6-Pentafluorphenyldiphenylphosphinselenid, 15 μmol Tellur-Verbindung, 3 μmol Chlorgoldsäure und 270 μmol Thiocyansäure pro mol Silber zugesetzt. Die Emulsion wurde 120 min lang gereift und auf 40°C abgekühlt. Danach wurden 100 μmol Farbstoff und 500 μmol 2-Mercapto-5-methylbenzimidazol zu der Emulsion gegeben, welche auf 30°C abgekühlt wurde, was die Herstellung einer Silberhalogenidlösung beendete.

Dispersion einer organischen polyhalogenierten Verbindung

Eine Aufschlammung wurde erhalten, indem 940 g Wasser zu 50 g Tribrommethylphenylsulfon und 10 g Hydroxypropylcellulose gegeben wurden und das ganze kräftig vermischt wurde. Diese Aufschlammung wurde zusammen mit 840 g Zirconia-Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 0,5 mm in einen Behälter gegeben. Eine Dispergiermaschine (1/4G Sand Grinder Mill von Imex K.K.) wurde zum Dispergieren 5 h lang betrieben, wobei eine Dispersion einer organischen polyhalogenierten Verbindung erhalten wurde.

Beschichtungslösung für eine Emulsionsschicht

Eine Beschichtungslösung für eine Emulsionsschicht wurde hergestellt, indem 100 g der Dispersion von organischer Säure-Silber, 20 g der Reduktionsmittel-Dispersion, die beide in Beispiel 1 erhalten worden waren, 15 g der oben hergestellten Dispersion einer polyhalogenierten Verbindung, 20 g LACSTAR 3307B SBR-Latex, 10 g der oben hergestellten Silberhalogenidemulsion und eine Menge Wasser, um die in Tabelle 2 angegebene Viskosität zu erreichen, gründlich vermischt wurden.

Beschichtungslösung für eine Emulsions- Oberflächenschutzschicht

Eine Beschichtungslösung für die Oberflächenschutzschicht wurde hergestellt, indem 860 mg eines Natriumsalzes von Di(2-Ethylhexyl)sulfosuccinat, 0,8 g Poly(methylmethacrylat) in Mikroteilchenform mit einer mittleren Teilchengröße von 2,5 µm, 5,3 g Phthalazin, 20 g 4-Methylphthalsäure, 4,2 g Aluminiumsulfat und 0,8 g Chrom(III)-kaliumsulfat-Dodecahydrat zu 100 g inerter Gelatine gegeben wurden und außerdem Wasser zu einem Gesamtvolumen von 1600 ml zugefügt wurde.

Rückseitenbeschichtungslösung

Eine Basislösung wurde hergestellt, indem 10 g eines Salzes von N,N,N,N-Tetraethylguanidin und 4-Carboxysulfonylphenylsulfon im Molverhältnis 1:2 als Feststoffbasis in 10 g Polyvinylalkohol und 88 g Wasser in einer Dispergiermaschine (1/16G Sand Grinder Mill von Imex K. K.) dispergiert wurden.

Eine organische Lösungsmittelphase wurde hergestellt, indem 2,1 g einer Vorstufe eines basischen Farbstoffs, 7,9 g sauren Substanz, 0,1 g Farbstoff und 10 g Ethylacetat vermischt und gelöst wurden. Diese organische Lösungsmittelphase wurde mit einer wässrigen Lösungsphase, die aus 10 g Polyvinylalkohol und 80 g Wasser bestand, gemischt, emulgiert und bei Raumtemperatur dispergiert, wobei eine Farbstofflösung mit einer mittleren Teilchengröße von 2,5 µm erhalten wurde.

Eine Rückseitenbeschichtungslösung wurde hergestellt, indem 39 g der Basislösung, 26 g der Farbstofflösung und 36 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol vermischt wurden.

Beschichtungslösung für eine Rückseiten-Oberflächenschutzschicht

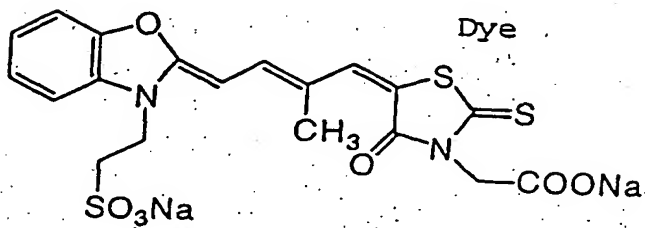
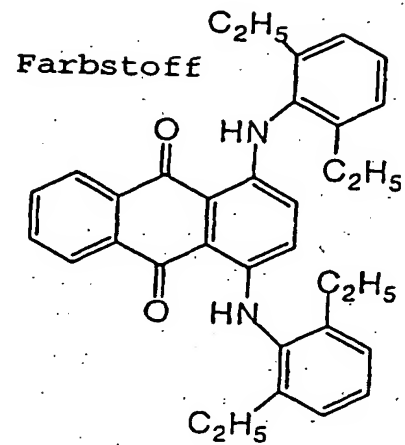
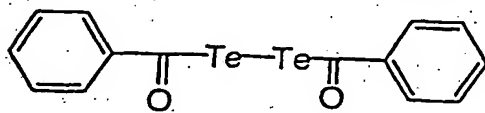
Eine Beschichtungslösung für eine Rückseiten-Oberflächenschutzschicht wurde hergestellt, indem 20 g Gelatine, 0,6 g Polymethylmethacrylat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 7 μm , 0,4 g Natriumdodecylbenzolsulfonat und 1 g X-22-2809 Silicon-Verbindung (von Shin-Etsui Silicone K. K.) in 480 g Wasser gelöst wurden.

Photothermographisches Bilderzeugungselement

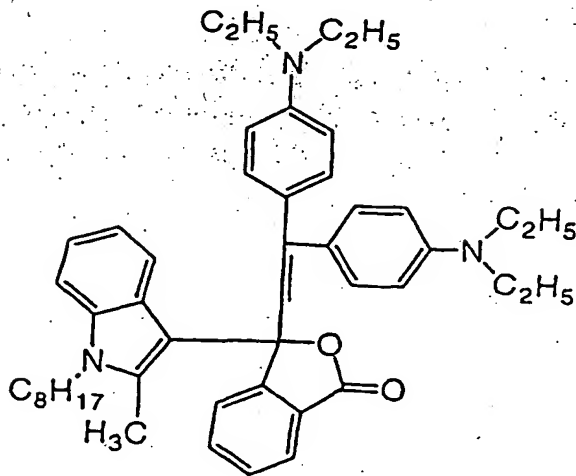
Auf der Rückseitenoberfläche eines 175 μm dicken Polyethylenterephthalat-Trägers, der mit SBR-Latex-LACSTAR 3307B und Gelatine grundiert war, wurde die Beschichtungslösung für die Rückseitenschicht in einer Menge zur Bereitstellung einer optischen Dichte von 0,7 bis 647 nm und die Beschichtungslösung für die Rückseiten-Oberflächenschutzschicht in einer Menge von 50 g/m^2 gleichzeitig in überlappender Weise aufgetragen. Danach wurde die Beschichtungslösung für die Emulsionsschicht auf die gegenüberliegende Oberfläche des Trägers mit einer Silberdeckkraft von 1,8 g/m^2 aufgetragen und durch geblasene Luft mit 30°C und einer relativen Feuchte von 40 % bei einer Windgeschwindigkeit von 20 m/s getrocknet. Danach wurde die Beschichtungslösung für eine Emulsions-Oberflächenschutzschicht auf die Emulsionsbeschichtung mit einem Gelatinedeckvermögen von 2,2 g/m^2 aufgetragen. Das so erhaltene lichtempfindliche Material hatte eine Oberflächenglätte, die eine Bekk-Glätte von 1 200 s auf der Emulsionsseite und 85 s auf der Rückseitenoberfläche, jeweils gemessen durch die Glättemessung vom Oken-Typ, die in J. TAPPI, Paper Pulp Test Nr. 5 beschrieben ist, entsprach.

Einige der oben verwendeten Verbindungen haben die unten angegebenen Strukturen.

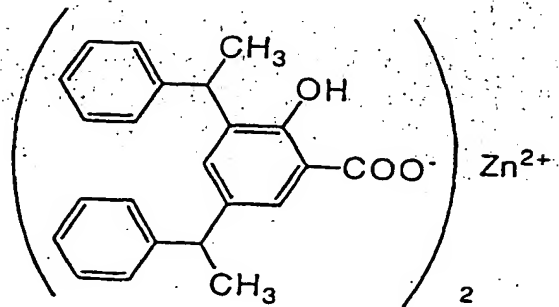
Tellur-Verbindung



Basische Farbstoff-Vorstufe



saure Substanz



Oberflächenqualität

Die beschichtete Probe wurde auf Oberflächenqualität untersucht, indem die Anzahl der Streifen, die über eine Beschichtungsbreite von 10 cm gebildet worden waren, gezählt wurde; sie wurde auf durch Wind angetriebene Unebenheit untersucht, indem die Differenz zwischen Maximum und Minimum der Silbergehalte (g/m^2) der Beschichtung bestimmt wurde.

Photographischer Test

Das photographische Element wurde mit einem Winkel von 30° zu der normalen zur Materialoberfläche mit Hilfe eines 647 nm Kr-Laser-Sensitometers (maximale Leistung 500 mW) mit Licht belichtet und durch Erwärmen auf 120°C für 15 s entwickelt. Das resultierende Bild wurde mit Hilfe eines Densimeters auf D_{\min} und Empfindlichkeit gemessen. Die Empfindlichkeit ist der Kehrwert des Verhältnisses der Belichtung, die eine Dichte von $D_{\min} + 1,0$ liefert und wird als relativer Wert bezogen auf eine Empfindlichkeit von 100 für das photographische Element Nr. 3 ausgedrückt.

Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2

Lichtempfindliches Element Nr.	1*	2*	3	4
Viskosität bei $0,1 \text{ s}^{-1}$ (mPa·s)	100	10000	2000	5000
Viskosität bei 1000 s^{-1} (mPa·s)	20	120	10	40
Streifen (/10 cm)	0	0,5	0	/ 0
Differenz im Silber- Gehalt (g/m^2)	0,9	0,8	0,02	0,10
Dmin	0,25	0,22	0,12	0,10
Empfindlichkeit	30	70	100	120

* Vergleich

Es ist offensichtlich, daß die Proben innerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung sowohl hinsichtlich der Oberflächenqualität wie auch hinsichtlich der photographischen Eigenschaften zufriedenstellend sind.

BEISPIEL 3

Es wurde Probe eines lichtempfindlichen Elements so wie das lichtempfindliche Element Nr. 4 von Beispiel 2 hergestellt, allerdings mit der Ausnahme daß N-(2-Methoxyphenyl)-N-formylhydrazin der Beschichtungslösung für die Emulsionsschicht in einer Menge zugesetzt wurde, daß eine Bedeckung von 1 mg/m^2 erhalten wurde. Die Probe war hinsichtlich Oberflächenqualität und photographischer Eigenschaften zufriedenstellend.

BEISPIEL 4

Es wurde eine Probe eines lichtempfindlichen Elements hergestellt wie das lichtempfindliche Element Nr. 4 von Beispiel 2, allerdings mit der Ausnahme, daß das Silberhalogenid der Beschichtungslösung für die Emulsionsschicht nicht zugesetzt wurde, die Reduktionsmittel-Dispersion durch eine wäßrige Lösung, die eine äquimolare Menge an Methyl-3,4-dihydroxybenzoat enthielt, ersetzt wurde und die Basislösung und die Farbstofflösung der Beschichtungslösung für die Rückseitenoberfläche nicht zugesetzt wurden. Die Probe wurde für 5 s auf 90 °C erwärmt, bevor sie auf Oberflächenqualität und Farbton untersucht wurde. Sie war sowohl in der Oberflächenqualität wie auch im Farbton zufriedenstellend.

Es ist somit klar, daß die vorliegende Erfindung ein thermographisches Bilderzeugungselement liefert, das verbesserte Oberflächenqualität und ein zufriedenstellendes Bilderzeugungsvermögen hat.

Nach der vorangegangenen Offenbarung sind vernünftige Modifikationen und Variationen möglich, ohne daß dadurch der Schutzbereich der Ansprüche verlassen wird.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Beschichtungsverfahren zur Herstellung eines thermographischen oder photothermographischen Bilderzeugungselements, das den Schritt

Auftragen einer Flüssigkeit, die ein organisches Silbersalz und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 Pa·s bis 500 000 Pa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ und von 0,1 m Pa·s bis 100 m Pa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1.000 s⁻¹ hat, umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Flüssigkeit außerdem ein Reduktionsmittel für Silber-Ionen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das organische Silbersalz ein Silbersalz einer organischen Carbonsäure ist.
4. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 3, wobei die Flüssigkeit außerdem ein lichtempfindliches Silberhalogenid enthält.
5. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 4, wobei die Flüssigkeit bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 300 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ hat.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Flüssigkeit bei 25°C eine Viskosität von 1 000 mPa·s bis 100 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ hat.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Flüssigkeit bei 25°C eine Viskosität von 1 000 mPa·s bis 30 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Flüssigkeit bei 25°C eine Viskosität von 0,2 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Flüssigkeit bei 25°C eine Viskosität von 1 mPa·s bis 80 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Flüssigkeit feine feste Teilchen mit einer Größe von 0,001 µm bis 10 µm in einer Konzentration von 10 bis 80 Gew.-% enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Flüssigkeit feine feste Teilchen mit einer Größe von 0,01 µm bis 5 µm in einer Konzentration von 10 bis 80 Gew.-% enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Flüssigkeit die feinen festen Teilchen in einer Konzentration von 15 bis 50 Gew.-% enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Flüssigkeit die feinen festen Teilchen in einer Konzentration von 20 bis 50 Gew.-% enthält.

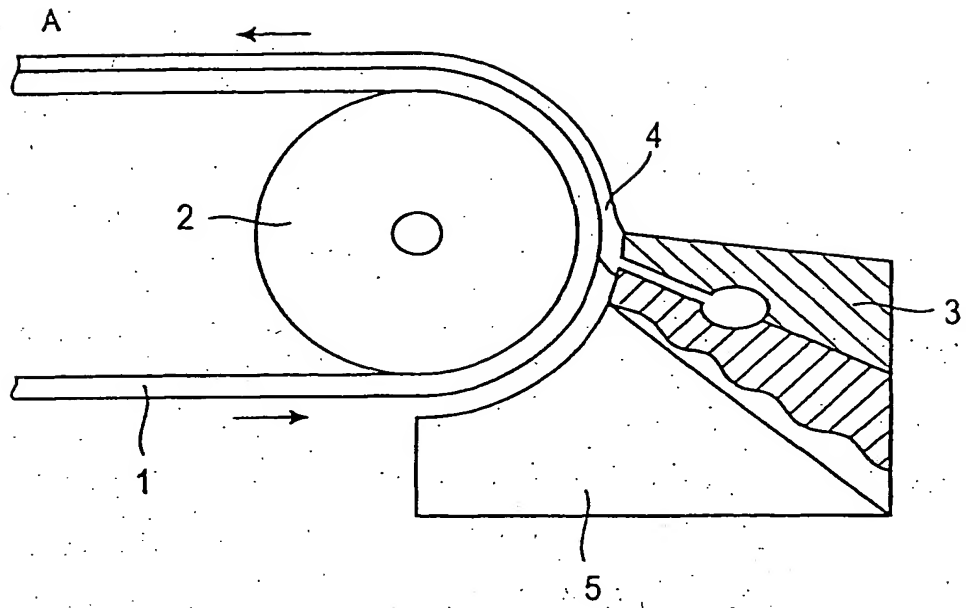
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Flüssigkeit nicht-kugelförmige feine feste Teilchen in einer Konzentration von 0,1 bis 50 Gew.-% enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Flüssigkeit nicht-kugelförmige feine feste Teilchen in einer Konzentration von 0,5 bis 20 Gew.-% enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Flüssigkeit einen Polymer-Latex in einer Menge von mindestens 50 Gew.-% des ganzen Bindemittels enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei der Polymer-Latex bei 25°C und 60 % relativer Feuchtigkeit einen Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgehalt von bis zu 2 Gew.-% hat.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die Flüssigkeit ein wäßriges Medium ist, in dem Wasser mindestens 30 Gew.-% des Lösungsmittels ausmacht.
19. Beschichtungslösung zur Bildung einer thermographischen Bilderzeugungsschicht, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silber-Ionen und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 0,1 s⁻¹ und von 0,1 mPa·s bis 100 mPa·s bei einem Geschwindigkeitsgefälle von 1 000 s⁻¹ hat.
20. Ein thermographisches Bilderzeugungselement, das durch Auftragen einer Beschichtungslösung, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silber-Ionen und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von 500 mPa·s bis 500 000 mPa·s bei einem

Geschwindigkeitsgefälle von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und von $0,1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bis $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $1\,000 \text{ s}^{-1}$ hat, hergestellt wurde.

21. Photothermographisches Bilderzeugungselement, das durch Auftragen einer Beschichtungslösung, die ein organisches Silbersalz, ein Reduktionsmittel für Silber-Ionen, ein lichtempfindliches Silberhalogenid und ein Bindemittel enthält und die bei 25°C eine Viskosität von $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bis $500\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $0,1 \text{ s}^{-1}$ und von $0,1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bis $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei einem Geschwindigkeitsgefälle von $1\,000 \text{ s}^{-1}$ hat, hergestellt wurde.

98 109 374.3

FIG. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)